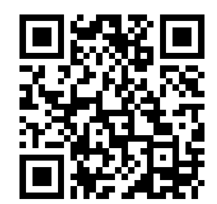



Princeton University Library
32101 076787884




Dei
Sub Numine
Viget



ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

ZWEIUNDDREISSIGSTER BAND.

MIT 85 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1900.

Inhalt des zweiunddreissigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 6. Februar 1900.

Seite

Referate:

Heft 2.

Ausgegeben am 20. Februar 1900.

Referate:

Bücherschau:

Heft 3.

Ausgegeben am 20. März 1900.



Seite

Referate:

Bücherschau:

Über korrespondierende Zustände der Stoffe[1].

Von

Kirstine Meyer geb. **Bjerrum.**

Die dänische Akademie der Wissenschaften stellte 1894 eine Preisaufgabe in der Physik auf, deren Hauptfragen folgende waren: Lässt es sich mittels des vorliegenden experimentellen Materials darthun, dass van der Waals Theorie von einer allgemeinen Zustandsgleichung für alle Stoffe in gasförmigem und flüssigem Zustande richtig ist, und lassen die gefundenen Abweichungen davon sich durch Unsicherheit der kritischen Daten erklären? Wenn die Theorie sich als unrichtig erweist, lässt sich dann etwas darüber sagen, inwiefern es überhaupt eine allgemeine Zustandsgleichung giebt?

Bei der Beantwortung dieser Fragen gelangte ich zu folgendem Resultat:

Die Abweichung von van der Waals Theorie lässt sich nicht durch Unsicherheit der kritischen Daten erklären, sondern rührt von einer Ungenauigkeit der Theorie selbst her.

Es ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass es eine allgemeine Zustandsgleichung giebt, wenn man nicht allein — wie van der Waals — zur Messung des Druckes, des Volumens und der Temperatur für jeden Stoff verschiedene Einheiten anwendet, sondern auch zugleich diese Grössen von einem für jeden Stoff verschiedenen Nullwert aus berechnet.

Im folgenden werde ich einige Hauptpunkte der Untersuchung wiedergeben, die zu diesen Resultaten führten.

van der Waals Theorie von korrespondierenden Zuständen ist aus seiner Zustandsgleichung abgeleitet. Letztere hat freilich keine sonderlich gute Übereinstimmung mit den Versuchsresultaten gezeigt, darum kann die genannte Theorie aber dennoch sehr wohl richtig sein. Sie wird gültig sein, wenn die Zustandsgleichung nur drei von der Natur des Stoffes abhängige Konstanten enthält. van der Waals Theorie sagt nämlich, dass die Isothermenflächen — d. h. Flächen mit den Koordi-

[1]) Auszug einer von der dänischen Akademie der Wissenschaften mit der goldenen Medaille preisgekrönten Abhandlung.



naten: Druck, Volumen und Temperatur — verschiedener Stoffe miteinander zusammenfallen werden, wenn man bei der Angabe des Druckes, des Volumens und der Temperatur die entsprechenden kritischen Daten p_c, v_c, T_c als Einheiten benutzt. Punkte, die durch diese Änderung zum Decken gebracht werden, heissen korrespondierende Punkte. Nennt man die Koordinaten einer solchen Gruppe von Punkten p', v' und T', so sollten also:

$$\frac{p'}{p_c} = \pi; \quad \frac{v'}{v_c} = \omega; \quad \frac{T'}{T_c} = \theta$$

für alle Stoffe gleich sein.

Wählt man nun statt der kritischen Konstanten die Koordinaten einer solchen Gruppe von Punkten zu Einheiten, so werden die neuen Koordinaten eines willkürlichen Punktes (p, v, T):

$$\frac{p}{p'} = \frac{p}{\pi p_c}; \quad \frac{v}{v'} = \frac{v}{\omega v_c}; \quad \frac{T}{T'} = \frac{T}{\theta T_c}.$$

Fallen nun die Isothermenflächen miteinander zusammen, wenn man als Koordinaten $\frac{p}{p_c}$, $\frac{v}{v_c}$, $\frac{T}{T_c}$ benutzt, so müssen sie auch miteinander zusammenfallen, wenn man $\frac{p}{\pi p_c}$, $\frac{v}{\omega v_c}$, $\frac{T}{\theta T_c}$ gebraucht, da π, ω und θ für alle Stoffe gleich sind.

Man muss also die Gültigkeit der Theorie prüfen können, ohne die kritischen Konstanten zu gebrauchen, und da die Möglichkeit, diese mittels der häufigst angewandten Methoden genau zu bestimmen, von vielen Seiten angezweifelt worden ist, lag es nahe, die Richtigkeit des Gesetzes zu prüfen, ohne dieselben anzuwenden. Es handelte sich nur darum, auf den Isothermenflächen solche Punkte zu finden, von welchen man voraus wissen konnte, dass sie korrespondierten. Nun ist es möglich, eine Reihe solcher Punkte zu finden. Sollen die Flächen durch die hier erwähnte Änderung der Koordinaten zur Deckung gebracht werden können, so müssen die kritischen Isothermen sich decken und die kritischen Punkte miteinander zusammenfallen. Ebenfalls müssen die geradlinigen Strecken, die auf den verschiedenen Flächen dem gesättigten Dampfzustande entsprechen, nach der Änderung miteinander zusammenfallen, so dass die sogenannten Grenzkurven, dem Volumen des gesättigten Dampfes und dem der Flüssigkeit unter dem Drucke gesättigten Dampfes entsprechend, sich decken. Da nun bei einer bestimmten Temperatur das Verhältnis zwischen diesen beiden Volumina durch eine Änderung der Volumeinheit keinen Wechsel erleidet, so folgt aus obigem unmittelbar, dass Temperaturen, für welche dieses



Verhältnis inbetreff verschiedener Stoffe das nämliche ist, korrespondierende Temperaturen, die entsprechenden Dampfdrucke korrespondierende Drucke und z. B. die Volumina des gesättigten Dampfes bei diesen Temperaturen korrespondierende Volumina sein müssen.

Ich fand nun für eine bedeutende Anzahl von Stoffen diejenige Temperatur, bei welcher dieses Verhältnis 100 beträgt, und benutzte dieselbe als Einheit der Temperatur, den entsprechenden Dampfdruck als Einheit des Druckes, und rechnete mit diesen Einheiten die Tabellen über den Druck des gesättigten Dampfes um. Diese Berechnungen wurden mit Bezug auf 20 Stoffe angestellt, an denen die hierzu erforderlichen Messungen von S. Young allein oder im Verein mit Ramsay oder Thomas unternommen waren. Die Namen der Stoffe werden aus dem folgenden ersichtlich sein[1]).

Diese Stoffe wählte ich, teils weil mit Bezug auf dieselben Messungen des Volumens von 1 g gesättigten Dampfes und 1 g Flüssigkeit bei grossem Temperaturintervalle vorlagen, teils weil Young an denselben die Gültigkeit des Gesetzes von van der Waals geprüft hatte, indem er die kritischen Daten als Einheiten benutzte[2]), was zu einer interessanten Vergleichung seiner Ergebnisse mit den meinigen die Gelegenheit bietet.

Vorerst berechnete ich für alle Stoffe Tabellen, die den Wert des Verhältnisses zwischen den beiden erwähnten Volumina bei verschiedenen Temperaturen angeben; durch Interpolation in diesen Tabellen wurde diejenige Temperatur gefunden, bei welcher das Verhältnis $= 100$ war, und auf die oben angegebene Weise wurden die Dampfdrucktabellen in die neuen Einheiten umgerechnet.

Darauf wurde das Resultat in Kurven dargestellt, die in sehr grossem Massstabe gezeichnet sind. Die Temperatur war Abscisse, der Dampfdruck Ordinate. Für jeden Stoff wurde die Kurve in drei Teilstrecken gezeichnet, in der Weise, dass die erste Teilstrecke sich auf die niedrigsten, die letzte auf die höchsten Drucke bezog; die Einheit war bei der Abbildung der Temperatur 1000 mm, bei der des Druckes beziehungsweise 10000 mm, 1000 mm, 10 mm.

Ist van der Waals Gesetz richtig, so müssen die Kurven aller Stoffe miteinander zusammenfallen. Dies geschieht aber nicht, und die Abweichung ist eine ziemlich bedeutende, besonders wenn man die

---

[1]) Das Material findet sich in: Journal of the Chem. Soc. **55**, **59**, **63**, samt: Philosophical Transactions **176**, **178**, **180**.

[2]) Physikalische Revue **1**. — Journal of the Chem. Soc. **63**.

Drucke bei korrespondierender Temperatur sucht (d. h. die Kurven durch eine auf die Abscissenaxe senkrecht stehende Linie durchschneidet). Oberhalb des Einheitspunktes ist die Lage der Kurven, nach anwachsender Temperatur (unter dem nämlichen Drucke) geordnet, folgende:

1. Propylalkohol.
2. Methylalkohol.
3. Propylacetat, und ungef. Methylbutyrat und Äthylpropionat.
4. Methylisobutyrat, fast auf dem Äthylacetat.
5. Methylpropionat.
6. Methylacetat.
7. Propylformiat.
8. Äthylformiat und Äther.
9. $SnCl_4$.
10. Methylformiat, und nur wenig von diesem entfernt.
11. Die Benzolderivate C_6H_5F, C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5J.
12. Benzol.
13. CCl_4.

Unterhalb des Einheitspunktes ist die Ordnung natürlich die umgekehrte, oder, was dem gleichkommt, obenstehende Reihe giebt die Ordnung der Kurven bei abnehmender Temperatur.

Young untersuchte die Richtigkeit der Theorie, indem er, wie gesagt, die kritischen Konstanten als Einheiten benutzte. Das Resultat gab er nicht in der Form von Kurven, sondern in der Form von Tabellen. Aus diesen geht hervor, dass die entsprechenden Dampfdruckkurven in derselben Ordnung wie die meinigen aufeinander folgen werden.

Die kritische Temperatur und der kritische Druck werden in den neuen Einheiten (die Alkohole sind weggelassen):

	Kritische Temp.	Kritischer Druck
Propylacetat	1·3604	14·708
Methylbutyrat	1·3686	15·21
Äthylpropionat	1·3614	14·755
Methylisobutyrat	1·3748	15·419
Äthylacetat	1·3686	14·769
Methylpropionat	1·3753	14·949
Methylacetat	1·3795	15·004
Äthylformiat	1·3949	15·12
Äther	1·4039	15·719
$SnCl$	1·4095	16·016
Methylformiat	1·4039	15·116
C_6H_5F	1·4139	15·936
C_6H_5Cl	1·4126	15·77
C_6H_5Br	1·4124	15·944

	Kritische Temp.	Kritischer Druck
C_6H_5J	1·4115	—
C_6H_6	1·4288	16·321
CCl_4	1·4401	16·729

Diese Zahlen sollten gleich gross sein, wäre das Gesetz richtig. Der grösste Unterschied der Temperaturen beträgt 5 bis 6 %.

Suche ich in Youngs Tabellen den entsprechenden prozentischen Unterschied in derselben Entfernung von dem Punkte, der ihm der Einheitspunkt ist, in welcher der kritische Punkt von meinem Einheitspunkte liegt, so finde ich 4 bis 5 %.

Auch in Einzelheiten gehen die Abweichungen von dem Gesetze in Youngs Tabellen und den meinigen in derselben Richtung. So ist es in beiden Fällen zu ersehen, dass die Siedepunkte einer homologen Reihe zugleich mit dem Molekulargewicht anwachsen, und dass die Abweichungen isomerer Ätherarten untereinander in derselben Richtung liegen.

Indem ich auf diese Weise das Gesetz prüfte, fand ich also Abweichungen, die überall in derselben Richtung liegen wie diejenigen, welche hervorkommen, wenn man das Gesetz mit Anwendung der kritischen Konstanten prüft; die Abweichung wird in beiden Fällen ungefähr von der nämlichen Grösse, im ersteren Falle eher noch grösser; hieraus scheint es als wahrscheinlich hervorzugehen, dass der Grund der Abweichungen in Fehlern des Gesetzes, nicht aber in Fehlern der kritischen Daten liegt.

Young glaubt nun zugleich, dass das Volumen des gesättigten Dampfes bedeutend ungenauer bestimmt ist als das Volumen der Flüssigkeit; es ist also wahrscheinlich, dass in den Daten, deren ich mich bei der Interpolation nach dem Verhältnisse 100 bediente, nicht so gar geringe experimentelle Fehler stecken. Allerdings sind diese Fehler anderer Art als die bei der Bestimmung des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur eingelaufenen. Wenn die Abweichungen sich bei beiden Prüfungsmethoden dennoch als so gleichartig erweisen, scheint dies mir die Berechtigung der Annahme zu bestätigen, dass sie von Mängeln des Gesetzes herrühren.

Um dies durchaus bestimmt äussern zu können, müsste man wissen, wie gross die experimentellen Fehler zu berechnen wären. Hierüber wird direkt nichts angegeben. Aus obigen Gründen scheint mir indes die vorwiegende Wahrscheinlichkeit dafür zu sein, dass das Gesetz keine Gültigkeit besitzt. Für die Alkohole ist es sicherlich nicht gültig.

Während der jüngsten Jahre ist in verschiedenen Zeitschriften eine

lebhafte Diskussion über die Natur und Existenz des kritischen Punktes und über die Bestimmung der kritischen Konstanten geführt worden. Die englischen Physiker — Ramsay und Young — behaupteten mit grosser Stärke die Richtigkeit der Andrewsschen Auffassung und die Möglichkeit, die kritischen Konstanten — namentlich die kritische Temperatur — mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, wenn nur zweierlei beachtet werde: der Stoff müsse gänzlich von anderen Stoffen befreit sein, und es müsse möglich gemacht werden, die Temperatur während der Messungen längere Zeit hindurch völlig konstant zu halten. Die eben besprochene Untersuchung über die Gültigkeit des van der Waalsschen Gesetzes scheint denn auch zu zeigen, dass die Anwendung der kritischen Daten keine grösseren Fehler herbeiführt. Im folgenden habe ich dieselben denn auch benutzt, indem ich dafür Sorge trug, nur solche Bestimmungen zu gebrauchen, welche die beiden obengenannten wesentlichen Bedingungen erfüllten und mittels des nämlichen Präparats ausgeführt waren, das bei den übrigen angewandten Messungen benutzt worden war. Diese Forderungen bewirkten eine bedeutende Beschränkung des mir zur Verfügung stehenden Materials.

Dem vorhergehenden zufolge glaubte ich daher zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass das Gesetz der korrespondierenden Zustände, so wie van der Waals dasselbe aufgestellt hat, mit den wirklichen Verhältnissen nicht übereinstimme. Ausserdem erforderte die Gültigkeit gewisse Voraussetzungen, die mir unbegründet schienen; besonders stand es mir als unwahrscheinlich da, dass das Volumen — für jeden Stoff in geeigneten Einheiten angegeben, jedoch von einem gemeinschaftlichen Nullpunkte aus gerechnet, der sich nie für irgend einen Stoff erreichen liess — eine so allgemeine Bedeutung besitzen sollte. Es ist ja doch anzunehmen, dass man durch Vergrösserung des Druckes auf eine gewisse Stoffmenge bis ins unendliche einem gewissen, von 0 verschiedenen Minimalvolumen nahe kommen wird. Natürlicher wäre der Gedanke, das Volumen könnte, von diesem Minimalvolumen an gerechnet in speziellen Einheiten angegeben, von allgemeiner Bedeutung sein. Diese Minimalvolumina verschiedener Stoffe müssten korrespondierend sein, wenn es überall eine allgemeine Zustandsgleichung giebt; sie sind indes durchaus unbekannt.

Ebenfalls wäre es sonderbar, sollte eine so schlecht definierte Grösse wie die vom absoluten Nullpunkte gerechnete Temperatur allgemeine Bedeutung haben.

Wahrscheinlicher erschien es mir, dass der Druck 0 für verschiedene Stoffe dieselbe Rolle spielen könnte.

Ich glaubte deshalb, es möchte ein Interesse haben, zu untersuchen, ob es nicht eine allgemeine Zustandsgleichung für alle Stoffe geben sollte, wenn nur Druck, Volumen und Temperatur nicht allein in speziellen Einheiten angegeben, sondern zugleich auch von einem für jeden Stoff verschiedenen Anfangspunkte an gerechnet würden. Es wäre ja möglich, dass die rohe Annäherung an die Richtigkeit des van der Waalsschen Gesetzes, die sich gezeigt hatte, ihre Erklärung darin finden könnte, dass man diese Verschiebung des Nullpunktes nicht berücksichtigte, dieselbe aber nicht so gar gross wäre; besonders könnte das Aussehen der oben erwähnten Kurven andeuten, dass sie mit Bezug auf den Druck nur klein oder auch 0 wäre.

Der Anfangspunkt wäre dann so zu wählen, dass er für die verschiedenen Stoffe korrespondierend wäre, und als Einheit könnte man bei der Messung die Differenz zwischen den Koordinaten zweier korrespondierender Punkte benutzen. Die Schwierigkeit liegt nun darin, zwei solche Punkte zu finden. Den einen hat man am kritischen Punkte, ein zweiter ist schwieriger zu wählen. Diejenigen Punkte, welche ich bei der vorhergehenden Untersuchung als korrespondierend anwandte, werden nicht korrespondieren in diesem Falle, wo Volumen, Druck und Temperatur von verschiedenen Nullpunkten aus zu rechnen sind. Einen für alle Stoffe gleichbedeutenden Punkt würde man erhalten, wenn es sich als richtig erweisen sollte, dass für den Übergang aus flüssiger in feste Form eine kritische Temperatur existierte, eine solche ist indes nicht bekannt. Ich vermied nun die Schwierigkeit folgendermassen zum Anfangspunkt erwählte ich den gewöhnlichen kritischen Punkt und stellte die Frage darauf so: Werden die Isothermen verschiedener Stoffe miteinander zusammenfallen, wenn ich statt T, p und v als Variabeln benutze: $$\frac{T_c \div T}{K}, \quad \frac{P_c \div P}{F}, \quad \frac{V_c \div V}{Q},$$

wo K, F und Q für jeden Stoff spezielle, vorläufig jedoch ganz unbekannte Konstanten sind? Und ferner: auf welche Weise lässt sich dieses prüfen?

Zur Beantwortung bediente ich mich folgender Methode — indem ich mich entschied, das Gesetz an dem Drucke gesättigter Dämpfe zu prüfen:

Ist das Gesetz gültig, so müssen die Temperaturen und die Dampfdrucke sich mit Bezug auf je zwei beliebige Stoffe in Gruppen von je zwei teilen lassen, für welche:

$$\frac{T_c \div T}{K} = \frac{T_c' \div T'}{K'}$$

und:
$$\frac{P_c \div P}{F} = \frac{P_c' \div P'}{F'},$$

wo die markierten Buchstaben dem einen, die nichtmarkierten dem anderen Stoff entsprechen.

Dies heisst:

L[1]$(T_c \div T) \div L(T_c' \div T')$ = einer von der Temperatur unabhängigen Konstante, und

$L(P_c \div P) \div L(P_c' \div P')$ = einer ebenfalls von der Temperatur unabhängigen Konstante.

Entscheidet man sich nun dahin, für die verschiedenen Stoffe Kurven zu zeichnen, deren Abscissen $L(T_c \div T)$, und deren Ordinaten $L(P_c \div P)$ sind, so sollten diese Kurven — wenn es eine allgemeine Zustandsgleichung giebt — sich decken können, wenn man sie verschiebt.

Um dies zu prüfen, berechnete ich $L(T_c \div T)$ und $L(P_c : P)$ für die schon früher von mir behandelten Stoffe, ausserdem für Äthylalkohol[2], Essigsäure[3], Pentan[4], Isopentan[5], Hexan[6] und Heptan[7] nach Youngs Messungen, ferner für Wasserdampf[8] und CS_2[9] nach Battellis Tabellen, für CO_2[10] nach Amagats und für HCl[11] nach Ansdells Beobachtungen. Briggs Logarithmen wurden gebraucht.

Ferner konstruierte ich Kurven[12] mit $L(T_c \div T)$ als Abscisse und $L(P_c \div P)$ als Ordinate.

Bei der Konstruktion wurde dafür gesorgt, dass die Kurven auf verschiedene Stellen des Papiers fallen, indem die Ausgangspunkte des Druckes und der Temperatur an verschiedenen Orten desselben gewählt wurden. Die Kurven in ihrer ganzen Ausdehnung nach demselben Massstab zu zeichnen, war nicht thunlich.

---

[1]) L bezeichnet den Logarithmus.
[2]) Philosophical Transactions **176.**
[3]) Journal of the Chem. Soc. **59.**
[4]) Journal of the Chem. Soc, 1897.
[5]) Proc. of the Phys. Soc. of London, Session 1894—1895.
[6]) Journal of the Chem. Soc. **67.**
[7]) Journal of the Chem. Soc. 1898.
[8]) Mem. della Accad. di Torino **41** (1891).
[9]) Mem. della Accad. di Torino **43** (1892).
[10]) Ann. de Chem. et de Phys. **29.**
[11]) Chem. News **41** (1880).
[12]) Diese Kurven nebst dazu gehörenden Tabellen waren der Originalabhandlung beigefügt.

Für Werte, die den niedrigsten T und P entsprachen, wurde $L(T_c \div T)$ mit 1000, $L(P_c \div P)$ mit 10000 multipliziert und als Einheit beim Absetzen das Millimeter benutzt; es wurden Punkte mitgenommen, bis der Abstand zu gross wurde, um über die Form der Kurve zuverlässigen Aufschluss geben zu können; gewöhnlich liess sich auf dieser Strecke etwas über die Hälfte der für jeden Stoff vorliegenden Zahlen mitnehmen.

Mit Bezug auf einen Teil der Stoffe wurde das übrige der Tabelle in kleinerem Massstabe abgebildet, indem die Einheit 500 mm betrug, d. h. ich multiplizierte Temperatur und Druckangaben mit 1000 und wandte dann beim Absetzen $^1/_2$ mm als Einheit an; auf diese Weise wurden CCl_4, $SnCl_4$, CO_2, Äthylformiat, Benzol und Methylformiat gezeichnet. Die CO_2-Kurve fällt ganz in diesen Teil.

Da es sich indes erwies, dass ich durch diesen Teil der Kurven nichts Neues erfuhr, und da die Abbildung überdies weniger genau war, nahm ich, was die übrigen Stoffe betrifft, nur den meistens bedeutenden Teil mit, der sich auf erstere Weise zeichnen liess.

Nach Konstruktion der Kurven wurden ein paar derselben auf durchsichtiges Papier kalkiert, und es wurde versucht, ob diese mittels einer Parallelverschiebung des Papiers irgend eine beliebige der anderen Kurven decken würden.

Es erwies sich, dass dies auf überraschende Weise eintraf (die Alkohole, besonders Äthylalkohol, ausgenommen, doch hierüber später).

Darauf wurden korrespondierende Punkte der Kurven bestimmt.

Da zur Abbildung ein so grosser Massstab benutzt wurde, glaube ich, dass sie die Versuchsresultate mit genügender Genauigkeit wiedergiebt, um sich auf den Fingerzeig in der Richtung eines allgemeinen Gesetzes, der hierdurch gegeben ist, verlassen zu können, selbst wenn dem bei der Abbildung begangenen Fehler noch der bei der Untersuchung der Deckung einlaufende hinzuzufügen ist. Begeht man einen Fehler von 1 mm bei des Abbildung von $L(T_c \div T)$, so wird derselbe einen Fehler in der dritten Ziffer der Mantisse herbeiführen; dies wird einem Fehler von höchstens $^1/_2{}^0$ in $T_c \div T$ entsprechen, indem dieser Fehler in den einzelnen Tabellen bei dem ersten, d. h. dem grössten der benutzten $L(T_c \div T)$ entstehen kann; für die Stoffe H_2O, C_6H_5Cl und C_6H_5Br kann er jedoch bis auf ca. $^8/_{10}{}^0$ ansteigen.

Ebenfalls wird ein Fehler von 1 mm in der Abbildung von $L(P_c \div P)$ einen Fehler von 1 in der vierten Ziffer der Mantisse bewirken, was einem Fehler in $P_c \div P$ entsprechen wird, der ganz sicher geringer

ist als der den Beobachtungen anhaftende, nämlich ca. 10 mm oder ein wenig mehr.

Der Fehler bei der Deckung scheint kein grosser zu sein, denn nachdem diese zuwegegebracht ist, wird eine ganz kleine Verschiebung des Papiers in der gegenseitigen Lage der Kurven grosse Variation herbeiführen.

Um einander entsprechende Punkte zu finden, wurden auf dem durchsichtigen Papier einige an verschiedenen Stellen der zur Vergleichung benutzten Kurve gelegene Punkte gemerkt; es wurden übrigens mehrere Kurven benutzt. Am häufigsten verwandte ich Methylisobutyrat, weil die Form der Kurve gut bestimmt war, da die abgebildeten Punkte nahe aneinander lagen.

Auch Äthylformiat, Äthylacetat und C_6H_5Cl wurden zur Vergleichung angewandt.

Das Papier wurde nun parallel verschoben, bis seine Kurve die anderen Kurven deckte, und es sich herausstellte, welche Punkte den bezeichneten entsprachen. Die Abbildungen waren auf quadriertes Papier ausgeführt, und ein Teil der Quadrate wurde zugleich mit der Kurve übertragen, um die parallele Verschiebung kontrollieren zu können.

Hierdurch ergab sich ein Resultat, das, wenn auch nicht ganz unerwartet, so doch sehr angenehm war, da es die Lösung der Aufgabe bedeutend erleichterte, indem es eine leichte Bestimmung der Druckkonstante F gab. Es zeigte sich, dass diese $= P_c$ gesetzt werden konnte.

Aus der Theorie folgt, dass man an korrespondierenden Punkten hat:

$$L(P_c \div P) \div L(P_c' \div P') = L\frac{F}{F'}.$$

Nun erwies es sich, dass:

$$L(P_c \div P) - L(P_c' \div P') = L\frac{P_c}{P_c'},$$

also:

$$L\frac{F}{F'} = L\frac{P_c}{P_c'};\quad \frac{F}{F'} = \frac{P_c}{P_c'},$$

man muss daher setzen können:

$$F = P_c;\quad F' = P_c'.$$

Hier einige Beispiele zu zeigen, dass man berechtigt ist, zu setzen:

$$L\frac{P_c}{P_c'} = L\frac{F}{F'}.$$

Äthylformiat mit Methylisobutyrat verglichen.

Äthylformiat	$L(P_c \div P) =$	4·55032	4·54542	4·52951	4·51365
Methylisobutyrat	$L(P_c' \div P') =$	4·40935	4·40441	4·38848	4·37267

Punkte, die denen der oberen Reihe korrespondierend sind.

$L(P_c \div P) \div L(L_c' \div P')$	0·14097	0·14101	0·14103	0·14098

$$\text{Mittel} = 0{\cdot}14100 = L\frac{F}{F'};\quad \frac{F}{F'} = 1{\cdot}3836$$

$$= 0{\cdot}14089 = L\frac{P_c}{P_c'};\quad \frac{P_c}{P_c'} = 1{\cdot}3832$$

Propylacetat mit Methylisobutyrat verglichen.

$$L(P_c \div P) \div L(P_c' \div P') = L\frac{F}{F'} = 0{\cdot}00895, \text{ Mittel von } \begin{cases} 0{\cdot}00900 \\ 0{\cdot}00896 \\ 0{\cdot}00898 \\ 0{\cdot}00888 \end{cases}$$

$$= L\frac{P_c}{P_c'} = 0{\cdot}00895$$

CS_2 mit Methylisobutyrat verglichen.

$$L(P_c \div P) \div L(P_c' \div P') = L\frac{F}{F'} = 0{\cdot}33311, \text{ Mittel von } \begin{cases} 0{\cdot}33305 \\ 0{\cdot}33314 \\ 0{\cdot}33314 \\ 0{\cdot}33313 \end{cases}$$

$$= L\frac{P_c}{P_c'} = 0{\cdot}33291$$

(Differenz in der Tabelle ist 20).

H_2O mit Methylisobutyrat verglichen.

$$L(P_c \div P) \div L(P_c' \div P') = L\frac{F}{F'} = 0{\cdot}75916, \text{ Mittel von } \begin{cases} 0{\cdot}75845 \\ 0{\cdot}75945 \\ 0{\cdot}75953 \end{cases}$$

$$= L\frac{P_c}{P_c'} = 0{\cdot}75953;$$

hier ist die Differenz verhältnismässig gross, da die Differenz in der Log.-Tabelle an diesem Orte nur 7 und 8 beträgt.

Methylisobutyrat mit Brombenzol verglichen.

$$L(P_c \div P) \div L(P_c' \div P') = L\frac{F}{F'} = 0{\cdot}12066, \text{ Mittel von } \begin{cases} 0{\cdot}12065 \\ 0{\cdot}12067 \\ 0{\cdot}12061 \\ 0{\cdot}12070 \end{cases}$$

$$= L\frac{P_c}{P_c'} = 0{\cdot}12053$$

(Differenz in der Tabelle ist 33).

Äthylacetat mit Äthylformiat verglichen.

$$L(P_c \div P) \div L(P_c' \div P') = L\frac{F}{F'} = 0{\cdot}90850 \div 1, \text{ Mittel von } \begin{cases} 0{\cdot}90850 \div 1 \\ 0{\cdot}90850 \div 1 \\ 0{\cdot}90855 \div 1 \\ 0{\cdot}90855 \div 1 \end{cases}$$

$$= L\frac{P_c}{P_c'} = 0{\cdot}98867 \div 4$$

Chlorbenzol mit Äthylformiat verglichen.

$$L(P_c \div P) \div L(P_c' \div P') = L\frac{F}{F'} = 0{\cdot}02030, \text{ Mittel von } \begin{cases} 0{\cdot}02030 \\ 0{\cdot}02031 \\ 0{\cdot}02026 \\ 0{\cdot}02030 \end{cases}$$

$$= L\frac{P_c}{P_c'} = 0{\cdot}02036.$$

Aus diesen und vielen anderen Beispielen zu schliessen, scheint es berechtigt, zu setzen:

$$\frac{P_c \div P}{P_c' \div P'} = \frac{P_c}{P_c'} \text{ oder } \frac{P_c \div P}{P_c} = \frac{P_c' \div P'}{P_c'}, \text{ woraus } \frac{P}{P_c} = \frac{P'}{P_c'},$$

so dass ich im Folgenden bei der Annahme stehen bleiben werde:

Korrespondierende Drucke sind solche, welche die nämlichen Bruchteile des kritischen Druckes betragen.

Hiermit stimmt es überein, wenn ich bei den oben besprochenen Kurven fand, dass die Ordinaten des kritischen Punkts für alle Stoffe, ein paar einzelne ausgenommen, fast die nämlichen sind, was der Fall sein sollte, wenn obiger Satz gilt.

Indem korrespondierende Punkte der Kurven bestimmt wurden, erhielt ich auch das Material, um das Verhältnis zwischen den Temperaturkoëffizienten zu finden, da man für je zwei beliebige korrespondierende Punkte haben muss:

$$L(T_c \div T) \div L(T_c' \div T') = LK \div LK' = L\frac{K}{K'}.$$

Ebenso wie in den paar folgenden Beispielen ergab sich überall, wo dies untersucht wurde, $L\frac{K}{K'}$ als konstant für die beiden nämlichen Stoffe.

An vier verschiedenen Orten der Kurven fanden sich für C_6H_5Cl und Äthylacetat die Werte von $L(T_c \div T) \div L(T_c' \div T')$:

0·11217 0·11171 0·11091 0·11161.

Für Äthylformiat und Methylisobutyrat fanden sich:

0·00876 0·00878 0·00832 0·00853.

Für Methylisobutyrat und Brombenzol:

0·12065 0·12067 0·12061 0·12070.

Für Propylformiat und Methylisobutyrat:

0·00894 0·00872 0·01008 0·00914.

Für CS_2 und Methylisobutyrat:

0·06174 0·06162 0·06278 0·06304.

Zur Bestimmung dieses Verhältnisses schlug ich indes ein etwas verschiedenes Verfahren ein.

Da ich jetzt davon ausgehe, dass korrespondierende Drucke solche sind, welche die nämlichen Bruchteile des kritischen Druckes betragen, so müssen die dergleichen Dampfdrucken entsprechenden Temperaturen korrespondierend sein. Es ist also möglich, ohne Hilfe der Kurven

korrespondierende Temperaturen zu finden, und ich bediente mich derselben denn auch nicht hierzu, teils weil sich bei der Abbildung und Deckung vielleicht neue Fehler einschleichen konnten, teils weil ich bei der direkten Bestimmung mittels der Tabellen ein grösseres Temperaturintervall benutzen konnte, da die gebrauchten Kurven, wie oben bemerkt, nicht mehr als ungefähr die Hälfte der angegebenen Zahlen mitnehmen.

Temperaturen, welche Drucken entsprechen, die die nämlichen Bruchteile des kritischen Druckes betragen, mussten gewöhnlich mittels Interpolation gefunden werden. Für diejenigen Stoffe, bei denen Youngs Bestimmungen zur Anwendung kamen, war diese Interpolation bereits unternommen, indem mit Bezug auf 15 verschiedene Bruchteile des kritischen Drucks der Siedepunkt nach der absoluten Skala angegeben ist. Was die übrigen Stoffe betrifft, sind die Interpolationen von mir. Nach dem im Folgenden Dargestellten glaube ich behaupten zu können, dass die Kurven des Dampfdruckes miteinander zusammenfallen werden, was die 24 Stoffe betrifft (CS_2 jedenfalls bis 150°).

Die drei Alkohole, Wasser und Essigsäure zeigen etwas abweichende Verhältnisse; der Grund hiervon scheint jedoch nicht schwer zu finden zu sein. — Mit Bezug auf HCl hat man zu wenig Beobachtungen, um mit Sicherheit sagen zu können, ob es abweichende Verhältnisse zeigt; dies scheint nicht der Fall zu sein.

Hinsichtlich jedes einzelnen Stoffes berechnete ich die Temperaturkonstante im Verhältnis zu der des Fluorbenzols[1]); darauf setzte ich die Temperaturkonstante dieses Stoffes = dessen kritischer Temperatur $T_c' = 559{\cdot}55$. Die Temperaturkonstanten nenne ich K. Das Fluorbenzol wandte ich zur Vergleichung an, weil ich aus verschiedenen Bemerkungen von Young abnehme, dass er die an diesem Stoff angestellten Beobachtungen als genau betrachtet; er gebraucht dasselbe zur Vergleichung mit anderen Stoffen, wenn er untersuchen will, ob van der Waals Theorie passt.

Eine folgende Tabelle enthält die Werte von LK und K für jeden Stoff. Der für Wasser angegebene LK ist für die Werte der Temperaturen zwischen 40° und 200° gefunden. LK erwies sich $= 2{\cdot}78176$.

[1]) Die Originalabhandlung enthält hierzu:

Tabelle I: Siedepunkte nach der absoluten Skala bei den angeführten Bruchteilen des kritischen Druckes.

Tabelle II: Die Werte von $L(T_c \div T) \div L(T_c' \div T') = L\frac{K}{K'}$, bei diesen Drukken für jeden Stoff, wo die markierten Buchstaben dem Fluorbenzol entsprechen.

Ein Vergleich mit CO_2 ergiebt für die Temperaturen 310°, 320°, 330°, 340°:

$$\left.\begin{array}{r}2{\cdot}79912\\2{\cdot}80312\\2{\cdot}80777\\2{\cdot}82306\end{array}\right\}\text{ Mittel 2·80828, d. h. das Gesetz passt nicht.}$$

Für CS_2 findet man beim Vergleich mit CO_2:

bei 210° $LK = 2{\cdot}83305$.
bel 220° $LK = 2{\cdot}84517$.

Um 180° herum ist die Bestimmung unmöglich wegen Fehler der Tabelle. Bei Temperaturen bis 150° fand sich auf gewöhnliche Weise $LK = 2{\cdot}76810$. Der gefundene Mangel an Übereinstimmung rührt vermutlich von Fehlern der Bestimmungen bei hoher Temperatur her (siehe unten).

K für HCl lässt sich auch durch Vergleich mit CO_2 erhalten.

$$LK_{HCl} = 2{\cdot}53991.$$

Hinsichtlich der Alkohole und der Essigsäure sind die Werte stark variierend, wahrscheinlich wegen abnehmender Polymerisation der Moleküle (hierüber unten).

K lässt sich als die Differenz der Temperaturen, die zwei Punkten der Isothermenflächen entsprechen, auffassen. Mit Bezug auf die verschiedenen Stoffe müssen die beiden Punkte korrespondierend sein. Diese wurden für Fluorbenzol gewählt; der eine ist der kritische Punkt, der andere der Nullpunkt. Rücksichtlich der anderen Stoffe müssen die beiden Punkte daher diejenigen sein, welche mit diesen korrespondieren, der kritische Punkt also und der dem Nullpunkte des Fluorbenzols korrespondierende. K giebt folglich die Differenz zwischen der kritischen Temperatur des Stoffes und der Temperatur an letzterem Punkte an. Der Unterschied zwischen T_c und K für jeden Stoff giebt also Aufschluss darüber, wie der Anfangspunkt der Temperatur zu verschieben ist, wenn die Isothermenfläche sich nach Änderung der Messeinheiten mit der des Fluorbenzols decken soll. Die analoge Verschiebung des Nullpunktes des Volumens wird später gefunden.

In nebenstehender Tabelle 1 werden nun mit Bezug auf jeden Stoff LK, K und T_c samt Druck, Volumen und Temperatur für denjenigen Punkt der Isothermenfläche des Stoffes angeführt, welcher dem Nullpunkt für C_6H_5F korrespondiert. Die angegebenen Volumina sind Molekularvolumina; zugleich werden die Molekulargewichte angeführt.

Tabelle 1.

	LK	K	T_c	Molekular-gewicht	p	$T_c - K$	$v_c - q_2$
Fluorbenzol	2·74784	559·55	559·55	95·8	0	0	0
Chlorbenzol	2·80015	631·2	632·3	112·2	0	+ 1·1	— 1
Brombenzol	2·82586	669·7	670	156·6	0	0·3	— 1·4
Jodbenzol	2·85803	721·1	721	203·4	0	— 0·1	— 1
Benzol	2·75754	572·19	561·5	77·84	0	— 10·69	— 0·8
CCl_4	2·75847	573·41	556·15	153·45	0	— 17·26	— 0·2
$SnCl_4$	2·76841	586·69	591·7	259·3	0	+ 5·01	+ 2·9
Äther	2·66477	462·13	467·4	73·84	0	+ 5·27	— 1·5
Pentan	2·67320	471·19	470·2	71·85	0	— 1·00	— 0·2
Isopentan	2·67062	468·4	460·8	71·85	0	— 7·6	+ 1·2
Hexan	2·69487	495·3	507·8	85·82	0	+ 12·5	— 0·9
Heptan	2·70899	511·67	539·9	99·79	0	+ 28·23	— 2·4
Methylformiat	2·68630	485·62	487	59·86	0	+ 1·38	— 1·8
thylformiat	2·69826	499·19	508·3	73·83	0	+ 9·11	— 2·5
Methylacetat	2·68774	487·23	506·7	73·83	0	+ 19·47	— 3
Propylformiat	2·71473	518·49	537·85	87·8	0	+ 19·36	— 2·9
Äthylacetat	2·69162	491·61	523·1	87·8	0	+ 31·49	— 3·2
Methylpropionat	2·70092	502·25	530·4	87·8	0	+ 28·15	— 2·4
Propylacetat	2·70660	508·86	549·2	101·77	0	+ 40·34	— 4·5
Äthylpropionat	2·70445	506·35	545·9	101·77	0	+ 39·55	— 4·6
Methylbutyrat	2·71387	517·45	554·25	101·77	0	+ 36·8	— 3·8
Methylisobutyrat	2·70626	508·46	540·55	101·77	0	+ 32·09	— 2·9
CO_2	2·49815	314·88	304·35	44	0	— 10·53	+ 1·1
Methylalkohol	2·63960	436·11	513				
Äthylalkohol	2·63300	429·54	516·1				
Propylalkohol	2·65965	456·72	536·7				
Essigsäure	2·72816	534·76	594·6				
CS_2	2·76810	586·27	546·05	76	0	— 40·2	— 20·6
H_2O	2·78176	605·0	637·3		0		
HCl	2·53991	346·67	378·97	36·5	0	+ 32·3	

S. 16 stehende Tabelle 2 enthält die Werte von $\frac{T_c \div T}{K}$ für 29 Stoffe; mit Bezug auf HCl wurde das Gesetz auf andere Weise untersucht; die Werte in den senkrechten Kolonnen sollten gleich gross sein. Betrachtet man diese Tabelle über $\frac{T_c \div T}{K}$, so muss man sagen, dass die Zahlen, was die 24 zuerst angeführten Stoffe betrifft, gut miteinander übereinzustimmen scheinen. Wie eine später anzuführende allgemeine Kurve des Dampfdruckes zeigen wird, scheint ebenfalls HCl mit dem Gesetze zu stimmen, so dass eigentlich 25 Stoffe Übereinstimmung erweisen. Um die Bedeutung der gefundenen Abweichungen von der Konstanz in jeder Temperaturenreihe völlig beurteilen zu können, müsste man im stande sein, zu entscheiden, ob dieselben grösser oder kleiner sind als die möglicherweise aus Beobachtungsfehlern entsprungenen; es findet sich hier indes die Schwierigkeit, dass die einzelnen Experimentatoren sich selten oder nie über die Grösse der Fehler äussern, vielleicht weil deren wichtigste Quelle — Spuren anderer Stoffe — nicht zu kontrol-

Tabelle 2. Über $\frac{T_c - T}{K}$.

Bruchteile des kritischen Druckes	0·005898	0·01180	0·02241	0·04423	0·14745	0·2064	0·58980	0·73730	0·82570
Fluorbenzol	0·4277	0·3946	0·3600	0·3173	0·2229	0·1908	0·0712	0·0421	0·0269
Chlorbenzol	0·4283	0·3953	0·3603	0·3170	0·2216	0·1898	0·0714	0·0421	0·0270
Brombenzol	0·4285	0·3953	0·3599	0·3169	0·2224	0·1911	—	—	—
Jodbenzol	0·4282	0·3951	0·3598	0·3169	—	—	—	—	—
Benzol	0·4270	0·3936	0·3595	0·3173	0·2233	0·1911	0·0716	0·0428	0·0270
CCl_4	0·4272	0·3935	0·3595	0·3174	0·2234	0·1916	0·0718	0·0422	0·0267
$SnCl_4$	0·4273	0·3944	0·3596	0·3172	0·2231	0·1911	0·0719	0·0426	0·0270
Äther	0·4272	0·3947	0·3597	0·3170	0·2226	0·1908	0·0731	0·0431	0·0275
Pentan	0·4283	0·3952	0·3596	0·3170	0·2226	0·1905	0·0721	0·0426	0·0273
Isopentan	0·4270	0·3950	0·3595	0·3170	0·2231	0·1901	0·0723	0·0427	0·0273
Hexan	0·4291	0·3953	0·3600	0·3171	0·2224	0·1902	0·0708	0·0419	0·0266
Heptan	0·4313	0·3970	0·3610	0·3179	0·2216	0·1894	0·0702	0·0413	0·0262
Methylformiat	0·4272	0·3941	0·3597	0·3171	0·2228	0·1909	0·0723	0·0427	0·0272
Äthylformiat	0·4278	0·3944	0·3596	0·3170	0·2224	0·1909	0·0718	0·0423	0·0268
Methylacetat	0·4309	0·3960	0·3602	0·3170	0·2219	0·1902	0·0713	0·0421	0·0269
Propylformiat	0·4297	0·3961	0·3609	0·3179	0·2230	0·1911	0·0711	0·0420	0·0267
Äthylacetat	0·4314	0·3975	0·3617	0·3173	0·2220	0·1899	0·0702	0·0413	0·0260
Methylpropionat	0·4308	0·3960	0·3612	0·3173	0·2220	0·1899	0·0706	0·0416	0·0263
Propylacetat	0·4318	0·3979	0·3616	0·3174	0·2214	0·1891	0·0694	0·0406	0·0257
Äthylpropionat	0·4317	0·3975	0·3618	0·3179	0·2214	0·1891	0·0695	0·0408	0·0258
Methylbutyrat	0·4319	0·3980	0·3614	0·3173	0·2214	0·1890	0·0700	0·0412	0·0263
Methylisobutyrat	0·4309	0·3969	0·3614	0·3175	0·2218	0·1894	0·0699	0·0410	0·0261
CO_2	—	—	—	—	—	—	0·0713	0·0419	0·0270
CS_2	0·4275	0·3947	0·3602	0·3179	0·2207	die Differenzen zeigen Fehler in der Tabelle	—	—	—
Wasser	0·4306	—	0·3589	—	—	—	—	—	—
Methylalkohol	(0·4665)	(0·4058)	(0·3670)	(0·3203)	0·2224	0·1887	0·0728	0·0420	0·0265
Äthylalkohol	(0·4372)	(0·4007)	(0·3627)	0·3178	0·2209	0·1888	0·0707	0·0418	0·0270
Propylalkohol	(0·4371)	0·3929	(0·3572)	0·3142	0·2211	0·1889	0·0725	0·0427	0·0269
Essigsäure	(0·4402)	(0·7033)	(0·3652)	(0·3188)	(0·2190)	0·1866	0·0703	0·0416	0·0261
(C_6H_5Cl nach v. d. Waals' Theorie)	0·4277	0·3948	0·3598	0·3167	0·2214	0·1897	0·0716	0·0433	0·0273

lieren ist. Ich musste deshalb aus einzelnen, zerstreuten Bemerkungen auf die eigene Meinung der Beobachter über die Grösse der Fehler schliessen, und auf dieser Grundlage werde ich im Folgenden auseinandersetzen, warum ich glaube, dass die gefundenen Abweichungen kleiner als die wahrscheinlichen Beobachtungsfehler sind.

Bei der Bestimmung der „neuen Temperatur" sind eine Menge Grössen mitwirkend, sowohl die kritische Temperatur und der kritische Druck des Stoffes selbst und die des Fluorbenzols, als auch Druck und Temperatur für beide. Allen diesen Grössen haften Fehler an.

Bei der Angabe der kritischen Konstanten für die ersten der zehn hier untersuchten Ätherarten, sagen Young und Thomas: „Unsere Resultate stimmen gar gut mit Nadejdines Resultaten überein, und dies ist mit allen untersuchten Ätherarten der Fall". Betrachtet man nun die Resultate, so findet man zwischen den Angaben der kritischen Temperatur gewöhnlich einen Unterschied von 1 %, der an einem einzelnen Orte bis 2 % steigt zwischen den Angaben des kritischen Druckes findet sich ein Unterschied, der meistens ein wenig mehr als 4 % und mitunter 5 % beträgt. Eine solche Abweichung wird also wohl für kleiner als der Beobachtungsfehler angesehen. Bei den hohen Drucken ist indes die Differenz $T_c - T$ sehr klein; es lässt sich dann ersehen, welch grossen Einfluss eine ganz kleine Variation der kritischen Temperatur auf $L\frac{K}{T_c'}$ bei höheren Temperaturen und hierdurch auf $\frac{T_c \div T}{K}$ üben kann[1]). Da man indes garnicht weiss, nach welcher Seite der Fehler in den kritischen Konstanten geht, lässt sich über dessen Einfluss auf $\frac{T_c \div T}{K}$ nichts sicheres sagen.

Auf andere Weise kann man jedoch ein wenig über den zulässigen Fehler dieser Grösse erfahren.

Young untersucht das Verhältnis $\frac{T}{T_c}$ für die zehn Ätherarten bei Drucken, welche die nämlichen Bruchteile des kritischen Drucks betragen. van der Waals Theorie verlangt ja, dass diese Verhältnisse mit Bezug auf alle Stoffe gleich gross seien. Young sagt über das Resultat der Untersuchung, er habe beim Untersuchen des Verhältnisses zwischen den absoluten Siedepunkten der verschiedenen Ätherarten und deren kritischer Temperatur eine merkliche, obschon nicht sehr grosse Abweichung von der Konstanz gefunden.

---

[1]) Siehe Originalabhandlung Seite 30.

Wenn die Abweichung keine „sehr grosse“ genannt wird, muss der Sinn wohl sein: nicht viel grösser als der Beobachtungsfehler. In der Annahme, dass das Verhältnis $\frac{T}{T_c} = a$ einen Fehler von ε, mithin einen prozentischen Fehler von $\frac{\varepsilon}{a} \cdot 100$ enthält, werde ich es versuchen, diesen mit dem prozentischen Fehler in $\frac{T_c \div T}{K}$ zu vergleichen. Gewöhnlich ist K nicht sehr verschieden von der kritischen Temperatur. Statt dessen will ich deshalb den prozentischen Fehler in $\frac{T_c \div T}{T_c} = 1 \div \frac{T}{T_c} = 1 \div a$ untersuchen; dieser Fehler ist:

$$\frac{\varepsilon . 100}{1 \div a}.$$

Das Verhältnis $\dfrac{\frac{\varepsilon . 100}{1 \div a}}{\frac{\varepsilon . 100}{a}} = \dfrac{a}{1 \div a} = \dfrac{\text{dem prozentischen Fehler in } \frac{T_c \div T}{T_c}}{\text{dem prozentischen Fehler in } \frac{T}{T_c}}.$

$\frac{a}{1 \div a} \gtreqless 1$, je nachdem $a \gtreqless {}^1/_2$.

Nun ist $a > {}^1/_2$ für die ganze benutzte Temperaturenreihe, folglich muss ein Fehler in $\frac{T}{T_c}$ sich in $\frac{T_c \div T}{T_c}$ als ein grösserer prozentischer Fehler erweisen, mithin auch in dem von mir berechneten Verhältnisse, wo K überdies wohl mit grösseren Fehlern behaftet ist als T_c. Beispiele:

1. Beim Drucke 0·002949 ist die grösste von Young unter den Werten des $\frac{T}{T_c}$ für Ätherarten gefundene Abweichung ein wenig mehr als 4 %.

$$\frac{T}{T_c} \text{ ist ungefähr } = 0{\cdot}56.$$

Dieser prozentische Fehler ist wahrscheinlich nur wenig $>$ der Beobachtungsfehler; der zulässige Fehler muss also nur ein wenig kleiner sein als

$$4 \cdot \frac{0{\cdot}56}{0{\cdot}44}.$$

Der grösste Fehler bei mir ist $1^3/_4$ %, wenn alle Stoffe mitgerechnet werden.

Geschieht dies bei Young, so wird die grösste Abweichung 8 % statt 4 % sein.

2. Beim Drucke 0·2949 ist die grösste Abweichung unter den Werten von $\frac{T}{T_c}$ für Ätherarten kaum 2 %.

$\frac{T}{T_c}$ ist ungefähr $= 0{,}85$.

Dieser prozentische Fehler ist wahrscheinlich nur wenig grösser als der Beobachtungsfehler.

Der zulässige Fehler sollte bei mir also ein wenig kleiner sein als $2 \cdot \frac{0{\cdot}85}{0{\cdot}15} =$ ca. $10\,\%$.

Der Fehler bei mir ist ein wenig über $2\,\%$, wenn alle 24 Stoffe untereinander verglichen werden.

Würden bei Young alle Stoffe zur Vergleichung mitgenommen, so würde die Abweichung unter seinen Werten für $\frac{T}{T_c}$ $5\,\%$ statt $2\,\%$.

3. Ebenso:

Beim Drucke, 0·73720 ist bei Young die Abweichung unter den Werten von $\frac{T}{T_c}$ für die Ätherarten $= {}^1/_2\,\%$.

Der entsprechende Fehler würde bei mir (indem $\frac{T}{T_c} = 0{\cdot}96$ ist) ${}^1/_2 \cdot \frac{0{\cdot}96}{0{\cdot}04} = 12\,\%$ werden.

Die Abweichung bei mir beträgt höchstens $6\,\%$, wenn alle 23 Stoffe unter einander verglichen werden.

Endlich meint Young, van der Waals Gesetz passe zu den Halogenderivaten des Benzols, und man könne deren Abweichungen untereinander als Massstab der Beobachtungsfehler anwenden. Wäre diese Ansicht richtig, so müsste man für alle diese als Temperaturkonstante ihre kritische Temperatur benutzen, da dieselbe für Fluorbenzol hierzu gewählt wurde. Als kritische Temperatur des Chlorbenzols gebrauchte er 632·5. Diesen Voraussetzungen gemäss habe ich die „neue Temperatur“ $\left(\frac{T_c \div T}{T_c}\right)$ für C_6H_5Cl berechnet und die Resultate in der Tabelle 2 zu unterst mitgeteilt. Es erweist sich, dass die Abweichung von Fluorbenzol bei hohen Temperaturen ebenso gross ist wie bei den anderen Stoffen.

Ich verliess mich darauf, dass CS_2 dem Gesetz der allgemeinen Dampfdruckkurve gehorchte, obwohl es bei höheren Temperaturen als ca. 150^0 grosse Abweichung zeigt. Es steht indes gewiss ausser allem Zweifel, dass die Bestimmung des Dampfdruckes ungefähr bei 180^0 ungenau ist. Jedenfalls variiert der Dampfdruck an dieser Stelle der Tabelle auf ganz enorme Weise; jegliche Kontrolle des Gesetzes wird deshalb an dieser Stelle der Tabelle und bei jeder Temperatur, wo diese Temperaturen bei der Interpolation mitbestimmend werden, zur

Unmöglichkeit. Über 200°, wo die Abweichung gerade erscheint, wurde die hohe Temperatur durch Petroleumarten erzeugt, deren Siedepunkte variierend sind, eine Methode, die — von Ramsay und Young angestellten Versuchen zufolge — ungenaue Resultate giebt.

Ich glaube deshalb zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass die Abweichungen mit Bezug auf CS_2 von Beobachtungsfehlern herrühren.

CO_2 wurde ebenfalls als dem Gesetz unterworfen betrachtet, weil dieses zutrifft, wenn man nur nicht dem kritischen Punkte nahe kommt.

Wasserdampf scheint namentlich bei hoher Temperatur dem Gesetze nicht zu unterliegen. Aus den bereits mit Bezug auf CS_2 erwähnten Gründen bin ich der Ansicht, dass die Abweichung zum Teil von Beobachtungsfehlern herrührt, da die experimentelle Methode inbetreff beider Stoffe die nämliche war.

Indes ist es möglich, dass die Abweichungen eine andere Ursache haben, und zwar dieselbe, welche bei den drei Alkoholen und der Essigsäure Abweichungen von dem Gesetze erzeugt, indem diese Stoffe besonders bei niedrigen Temperaturen nur mit roher Annäherung dem Gesetze gehorchen, wahrscheinlich weil sie im Zustande gesättigten Dampfes nicht die ganze Temperaturenreihe hindurch die nämliche Zusammensetzung der Moleküle behalten.

Ramsay und Shields fanden bei der Untersuchung der Oberflächenspannung von 55 Flüssigkeiten, dass die meisten dieselbe Grösse des Moleküls zeigen wie in ihrem gasförmigen Zustande. Die Alkohole, Essigsäure und Wasser haben dagegen im Flüssigkeitszustande polymere Moleküle, die allmählich, wie man sich der kritischen Temperatur nähert, dissociiert werden. Essigsäure hat bei dieser Temperatur noch polymere Moleküle. Es ist nun gar nicht unwahrscheinlich, dass dieses Verhältnis zum Teil noch im gesättigten Dampfzustande besteht, und dass die Moleküle erst wenn die Entfernung voneinander so gross geworden ist, dass der Raum nicht gesättigt ist, ihre normale Molekülkonstruktion erhalten. In diesem Falle geht es mit den Dämpfen vermutlich ähnlicherweise wie mit den Flüssigkeiten, dass die Polymerisation um so grösser ist, je niedriger die Temperatur wird; findet eine Spaltung statt, wenn die Temperatur steigt, so ist es ebenso, als ob man allmählich mit einem anderen Stoffe zu thun bekäme, dessen kritische Konstanten dem Stoffe, sowie dieser sich bei tieferer Temperatur verhält, nicht zu entsprechen vermögen.

Dergleichen Stoffe, die an verschiedenen Stellen der Temperaturskala verschiedene Gruppierung der Moleküle haben, zeigen denn auch

auf anderen Gebieten von anderen Stoffen abweichendes Verhalten (siehe Guye, Archives de Genève, 3. Periode, Tome 31—32. 1894).

Dem Vorhergehenden zufolge sollte es nun möglich sein, für alle Stoffe, deren K samt T_c und P_c bekannt sind, eine allgemeine Dampfdrucktabelle zu berechnen. Eine solche Tabelle habe ich mit Bezug auf ziemlich viele Stoffe ausgearbeitet und nach dieser eine Kurve konstruiert, die also eine für alle Stoffe allgemeine Dampfdruckkurve sein sollte. Ich benutzte zur Berechnung besonders Beobachtungen über Fluorbenzol, Äthylformiat, Äther, CO_2, HCl und H_2O; indes gebrauchte ich auch einzelne Daten über $SnCl_4$, Methylpropionat, Propylacetat, Äthylacetat, Isopentan, C_6H_5Cl und Methylisobutyrat.

Die Kurve ist in grossem Massstabe konstruiert und in drei Abteilungen gezeichnet (I, II und III). Nennt man die Abscisse x, die Ordinate y, die Temperatur θ und den Druck π $\left(\theta = \frac{T_c \div T}{K}, \pi = \frac{P_c \div P}{P_c}\right)$, so hat man für:

$$\text{I} \quad x = 1000\,\theta; \quad y = 10000\,\pi,$$

$$\text{II und III} \quad x = 1000\,\theta; \quad y = 1000\,\pi.$$

Das Millimeter wurde beim Absetzen von x und y als Einheit gebraucht.

Somit wird, was die zwei Abteilungen der Kurve betrifft, ein Fehler der Abbildung von 1 mm nur einem Fehler in θ und π entsprechen, der bedeutend kleiner ist als 1 %, mit Ausnahme der letzten Punkte von II, wo er einem Fehler der Temperaturangabe von 1 % entspricht. Mit Bezug auf III wird ein Fehler der Abbildung von 1 mm einem prozentischen Fehler in θ und π entsprechen, der mehr als 1 % beträgt; an dieser Stelle der Tabelle kann man jedoch auf keine grössere Genauigkeit als die von der Zeichnung gegebene rechnen. Ein Blick auf die Zeichnung wird ergeben, dass die Dampfdruckkurve für die hier besprochenen Stoffe wirklich identisch ist, nur H_2O ausgenommen, dessen Punkte bald oberhalb, bald unterhalb der gezeichneten Kurve liegen. Eben diese abwechselnde Lage — die eine sehr unregelmässige Form der Dampfdruckkurve des Wassers andeutet — nebst der Ungenauigkeit, die sich bekanntlich in Battellis Temperaturmessungen, besonders in der Nähe des kritischen Punktes findet, und die Schwierigkeit, Wasser von Luft zu befreien, machen es wahrscheinlich, dass die Abweichnungen des H_2O zum Teil durch Beobachtungsfehler zu erklären sind. Die hier besprochene Kurve ist auf einer am Schlusse der Abhandlung befindlichen Tafel wiedergegeben. Die Reproduktion ist bedeutend kleiner als das Original, nur ungefähr halb so gross.

Darauf schritt ich zur Prüfung des Gesetzes der gemeinschaftlichen Isothermenfläche an dem Volumen von 1 g Flüssigkeit unter dem Drucke gesättigten Dampfes und an dem Volumen von 1 g. gesättigten Dampfes unter demselben Druck. Ersteres nenne ich v, letzteres V, das kritische Volumen von 1 g. v_c.

Ist das Gesetz richtig, so müssen Temperatur und Volumen von irgend zwei Stoffen in Paare geordnet werden können, für welche:

$$\frac{T_c \div T}{K} = \frac{T_c' \div T'}{K'}; \quad \frac{v_c \div v}{q} = \frac{v_c' \div v'}{q'} \quad \text{und} \quad \frac{V \div v_c}{q} = \frac{V' \div v_c'}{q'},$$

wo die bezeichneten Buchstaben des einen Stoffes, die unbezeichneten des anderen, wie auch K, K', q und q' die früher angegebene Bedeutung haben.

Um dies zu untersuchen, stellte ich ebenso wie bei der Untersuchung des Dampfdruckes eine vorläufige Prüfung an. Sind obige Gleichungen richtig, so muss man haben:

$$\left.\begin{array}{l} L(T_c \div T) \div L(T_c' \div T') \\ L(V \div v_c) \div L(V' \div v_c') \\ L(v_c \div v) \div L(v_c' \div v') \end{array}\right\} = \begin{array}{l}\text{einer von der Temperatur} \\ \text{unabhängigen Konstanten.}\end{array}$$

Young hat die Grösse der hier besprochenen Volumina für ein grosses Temperaturintervall und zugleich das kritische Volumen derselben Stoffe, deren Dampfdrucke früher untersucht waren, bestimmt. Diese Beobachtungen sind hier benutzt. Was CO_2 und CS_2 betrifft, liegen von Amagat und Battelli Bestimmungen der Dichte vor, aus denen sich die benutzten Volumina berechnen lassen.

Hinsichtlich jedes Stoffes berechnete ich nun die ganze Temperaturenreihe hindurch $V \div v_c$ und zugleich $T_c \div T$. Es wurden mit $L(T_c \div T)$ als Abscisse und $L(V \div v_c)$ als Ordinate Kurven gezeichnet; nach Abbildung der vier ersten Stoffe erwies es sich, dass die Kurven sich bei paralleler Verschiebung decken konnten, wie die Theorie dies verlangt; darauf konstruierte ich keine mehr.

Ähnlicherweise versuchte ich es, die Gültigkeit des Gesetzes für Volumina der Flüssigkeiten zu untersuchen; bei den niedrigeren Temperaturen wurden die gezeichneten Kurven jedoch parallele Gerade, was allerdings mit dem Gesetze übereinstimmt, indes keine Bestimmung korrespondierender Punkte gestattet; bei Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes krümmen sich alle Kurven, die Abbildung ist hier aber zu ungenau, um irgend einen Aufschluss geben zu können; da $v_c \div v$ hier nämlich eine sehr kleine Zahl ist, wird ein geringer absoluter Fehler der Bestimmungen einen sehr grossen prozentischen Fehler

in $v_c \div v$ erzeugen. Die Bestimmungen von v sind, glaube ich, mit grosser Genauigkeit unternommen. Die experimentelle Bestimmung von v_c lässt sich direkt nicht sehr genau ausführen, mittels des Mathiasschen sogenannten „Diametergesetzes“ ist indes grössere Genauigkeit zu erzielen. Wie schwierig die direkte Bestimmung dieser Grösse ist, geht aus dem Unterschied hervor, welcher sich unter den von Young mittels der beiden ebengenannten Methoden für Fluorbenzol, Benzol, Essigsäure und andere Stoffe bestimmten Werten findet; der Unterschied beträgt ca. 8 %.

Selbst wenn man nun annimmt, das kritische Volumen lasse sich mittels des Mathiasschen Gesetzes und neuer Messungen weit genauer bestimmen als mittels früherer Messungen, ist es vermutlich nicht unbegründet, auf einen Fehler von $^1/_2$ % bis $^1/_3$ % zu rechnen; dies wird einen Fehler in der zweiten oder dritten Dezimale (geltenden Ziffer) von $v_c \div v$ hervorbringen, der in der Nähe des kritischen Punktes so so stark auf $L(v_c \div v)$ influieren wird, dass die Abbildung, wie bereits bemerkt, keinen Aufschluss giebt.

Ist das Gesetz richtig, so müssen solche Volumina korrespondierend sein, welche korrespondierenden Drucken entsprechen; rücksichtlich der 26 der hier untersuchten Stoffe hat Young das Molekularvolumen, der früher benutzten Reihe von Bruchteilen des kritischen Druckes entsprechend, berechnet. Bei diesen Drucken sollte man also haben:

$$\frac{v_c \div v}{q} = \frac{v_c' \div v'}{q} \text{ oder } L(v_c \div v) \div L(v_c' \div v') = L\frac{q}{q'} = \text{Konst.} \quad \text{(a)}$$

Nennt man die Molekülzahlen M und M', so erhält man hieraus:

$$\frac{M v_c \div Mv}{Mq} = \frac{M'v_c' \div M'v'}{M'q'} \text{ oder } L(Mv_c \div Mv) \div L(M'v_c' \div M'v')$$

$$= L\frac{M}{M'} \cdot \frac{q}{q'} = \text{einer Konstanten.}$$

Hier bedeuten Mv_c, Mv, $M'v_c'$ und $M'v'$ Molekularvolumina der Stoffe, und die Gleichungen zeigen, dass obenstehende Gleichungen (a) sich ebenso gut anwenden lassen, wenn v_c, v, v_c' und v' Molekularvolumina bedeuten; in diesem Falle sind die Konstanten q und q' nur so viele Male grösser als vorher, wie die Molekülzahlen angeben.

Im folgenden werde ich deshalb v, v_c, v' und v_c' Molekularvolumina, q und q' die denselben entsprechenden Konstanten bezeichnen lassen.

Um die Gültigkeit des Gesetzes zu untersuchen, schlug ich nun dasselbe Verfahren ein, das bereits rücksichtlich der Temperatur angewandt wurde.

Ich verglich alle Stoffe mit Fluorbenzol, indem ich für jeden Stoff $L(v_c \div v) \div L(v_c' \div v')$ bei einer ganzen Reihe von Drucken bestimmte, indem die markierten Buchstaben dem Fluorbenzol entsprechen. Es erwies sich nun, dass diese Differenz, wie die Theorie es erfordert, durch die ganze Temperaturenreihe hindurch konstant war; in der Nähe des kritischen Druckes erschienen zwar einige Abweichungen, dem obigen zufolge stand es indes ja zu erwarten, dass die Beobachtungsfehler stark zum Vorschein kommen würden.

Die Volumkonstante des Fluorbenzols wird = dem kritischen Molekularvolumen des Fluorbenzols gesetzt, und in Beziehung hierauf wurde die Volumkonstante der anderen Stoffe bestimmt.

Die Originalabhandl. enthält Tabellen über $L(v_c - v) - L(v_c' - v') L\frac{q}{q'}$ für die verschiedenen Stoffe bei denjenigen Bruchteilen des kritischen Druckes, welche früher benutzt worden sind.

Mit Ausnahme der Alkohole und der Essigsäure ist die Differenz bezüglich desselben Stoffes bei verschiedenen Drucken dieselbe.

Wie zu erwarten, zeigen die Alkohole und die Essigsäure ein etwas abweichendes Verhalten; für die drei Alkohole wächst $L(v_c \div v) \div L(v_c' \div v')$ zugleich mit der Temperatur; für Essigsäure nimmt die Differenz ab, die Variation ist indes nicht so gross wie die der Alkohole. Der Grund hiervon ist gewiss darin zu suchen, dass diese Stoffe in flüssiger Form bei niedriger Temperatur eine andere Konstruktion als bei hoher haben. Essigsäure hat noch am kritischen Punkte polymere Moleküle; vielleicht aus diesem Grunde ist die Variation der Log.-Differenz hinsichtlich dieses Stoffes geringer als hinsichtlich der Alkohole.

Nach Bestimmung von $L\frac{q}{q'}$ setze ich $q' = v_c'$ = dem kritischen Molekularvolumen des Fluorbenzols; das hieraus abgeleitete q findet sich in der nächstfolgenden Tabelle.

Die angeführte Tabelle enthält:

I. Den Wert des neuen Volumens, $\frac{v_c \div v}{q}$, bei den angegebenen Bruchteilen des kritischen Druckes.

Diese Grösse giebt an:

1. Das Volumen von einem g-Molekül Flüssigkeit unter dem Drucke gesättigten Dampfes in dem neuen Koordinatensystem, indem das Molekularvolumen des Fluorbenzols am kritischen Punkte = der Volumkonstante des Fluorbenzols gesetzt wird.

Tabelle 3. Über $\frac{v_c - v}{q}$.

Bruchteile des kritischen Druckes	0·01180	0·02241	0·08846	0·14745	0·29490	0·58980	0·7372	0·8846	Lq	q	v_c
Fluorbenzol	0·6338	0·6244	0·5932	0·5749	0·5377	0·4637	0·4144	0·3368	2·43217	270·5	270·5
Chlorbenzol	0·6338	0·6242	0·5935	0·5753	0·5380				2·48668	306·7	305·7
Brombenzol	0·6338	0·6241	5·5934	0·5754					2·50891	322·8	321·4
Jodbenzol	0·6346	0·6249	0·5940						2·54273	348·9	347·9
Benzol	0·6331	0·6238	0·5928	0·5748	0·5381	0·4632	0·4142	0·3376	2·41012	257·1	256·3
CCl_4	0·6337	0·6240	0·5924	0·5746	0·5375	0·4620	0·4124	0·3345	2·44028	275·8	275·6
$SnCl_4$	0·6337	0·6244	0·5931	0·5755	0·5382	0·4617			2·54812	353·3	350·4
Äther	0·6334	0·6238	0·5936	0·5761	0·5376	0·4651	0·4145	0·3354	2·45160	282·9	281·4
Pentan	0·6335	0·6240	0·5934	0·5752	0·5383	0·4617	0·4126	0·3361	2·49049	309·4	309·2
Isopenten	0·6340	0·6244	0·5937	0·5759	(0·5444)	0·4630	0·4132	0·3355	2·48475	305·3	306·5
Hexan	0·6339	0·6242	0·5935	0·5754	0·5378	0·4633	0·4141	0·3381	2·56472	367·2	366·3
Heptan	0·6333	0·6237	0·5931	0·5748	0·5382	0·4638	0·4147	0·3382	2·63153	428·8	425·7
Methylformiat	0·6332	0·6238	0·5930	0·5750	0·5383	0·4624	0·4136	0·3333	2·23837	173·1	171·3
Äthylformiat	0·6334	0·6237	0·5932	0·5754	0·5385	0·4638	0·4145	0·3368	2·36334	230·9	228·4
Methylacetat	0·6326	0·6230	0·5930	0·5748	0·5377	0·4634	0·4145	0·3386	2·36131	229·8	226·8
Propylformiat	0·6335	0·6239	0·5929	0·5748	0·5378	0·4630	0·4143	0·3370	2·45728	286·6	283·7
Äthylacetat	0·6337	0·6239	0·5928	0·5751	0·5375	0·4625	0·4129	0·3329	2·45970	288·2	285
Methylpropionat	0·6336	0·6239	0·5927	0·5748	0·5377	0·4638	0·4147	0·3371	2·45362	283·5	281·1
Propylacetat	0·6336	0·6239	0·5929	0·5749	0·5375	0·4605	0·4125	0·3363	2·54142	347·9	343·4
Äthylpropionat	0·6338	0·6242	0·5926	0·5742	0·5370	0·4608	0·4119	0·3346	2·54085	347·4	342·8
Methylbutyrat	0·6337	0·6239	0·5929	0·5748	0·5377	0·4623	0·4146	0·3402	2·53493	342·7	338·9
Methylisobutyrat	0·6337	0·6242	0·5927	0·5745	0·5373	0·4606	0·4109	0·3351	2·53178	340·2	337·3
CO_2						0·4726	0·4132	0·3317	1·97176	93·704	94·824
CS_2	0·6296	0·6233	0·5984						2·34653	222·09	201·47

2. Das Volumen von 1 g Flüssigkeit unter dem Drucke gesättigten Dampfes in dem neuen Koordinatensystem, unter der Voraussetzung, dass die Volumkonstante des Fluorbenzols = dem kritischen Volumen von 1 g gesetzt wird.

II. Die Werte der Volumkonstanten nebst ihren Logarithmen aus dem kritischen Molekularvolumen des Fluorbenzols berechnet. Die unter 2. genannte Volumkonstante erhält man aus den gegebenen durch Division mit den Molekülzahlen. Zugleich ist das kritische Molekularvolumen jedes Stoffes angegeben.

Die Alkohole und Essigsäure sind nicht mitgenommen, da man ja vorher wissen konnte, dass das Gesetz sich nicht auf sie anwenden lässt.

Für CO_2 liess q sich finden, indem Amagat die Dichte der Flüssigkeit unter dem Drucke gesättigten Dampfes von 0° bis 31·35° angegeben hat. Hiernach wurde $L(v_c \div v) \div L(v_c' \div v')$ für 1 g bei einer Reihe von Temperaturen zwischen 5° und 28° berechnet. Folgende Werte wurden gefunden:

Log. Volumkonstante = 0·32831 (auf 1 g bezogen).
Log. Volumkonstante q = 1·97176 (auf das g-Molekül bezogen).

Für CS_2 liess q sich finden, indem Battelli die Dichte der Flüssigkeit bestimmt hat. Der Logarithmus der Volumkonstante für 1 g wurde gefunden als Mittel von:

$$\left.\begin{array}{l} 0{\cdot}46278 \\ 0{\cdot}46492 \\ 0{\cdot}46946 \end{array}\right\} \text{Mittel} = 0{\cdot}46572$$

q (dem g-Molekül entsprechend) wird dann 222·9.

Die fragliche Logarithmendifferenz ist in diesen beiden Fällen nicht so konstant, wie bei den übrigen Stoffen. Was CS_2 betrifft, rührt dies gewiss von Beobachtungsfehlern her (vgl. die Bemerkungen über die Temperaturkonstante). Mit Bezug auf CO_2 hat die Abweichung ihren Grund sicherlich darin, dass die Bestimmungen in so grosser Nähe des kritischen Punktes stattfinden.

Durch diese Tabelle erhält man eine sehr hübsche Bestätigung der aufgestellten Theorie. Die Werte von $\frac{v_c \div v}{q}$ für verschiedene Stoffe bei dem nämlichen Druck sind fast völlig identisch. Die Abweichung von der Konstanz ist ganz sicher geringer als die von Beobachtungsfehlern herrührende; es findet sich keine Gruppeneinteilung der Stoffe und keine Beziehung der Volumwerte zum Molekulargewicht oder Molekularbau.

Young hat für dieselben 22 Stoffe, die hier behandelt wurden, das Verhältnis $\frac{v}{v_c}$ bei denselben Bruchteilen des kritischen Druckes bestimmt; er findet, dass die Abweichung von der Konstanz gering ist, die Stoffe sich jedoch so gruppieren, dass die Werte für die Ätherarten niedriger sind als für die Stoffe der anderen Gruppe. Über das Verhältnis bezüglich der Ätherarten sagt er, die Abweichung von der Konstanz sei eine so geringe, dass van der Waals Gesetz als für dieselben mit grosser Genauigkeit gültig betrachtet werden müsse, d. h. die Abweichungen müssen kleiner sein als die von Beobachtungsfehlern herrührenden. Um nun nur eine Vorstellung von dem zulässigen Fehler des von mir berechneten Verhältnisses zu erhalten, räsonierte ich ebenso wie in betreff der Temperaturbestimmungen. Das Verhältnis $\frac{v}{v_c} = b$; der Fehler dieses Verhältnisses heisst ε, der prozentische Fehler f.

$$f = \frac{\varepsilon}{b} \cdot 100.$$

Da nun das von mir benutzte q nur sehr wenig von v_c verschieden ist, glaube ich von dem Fehler in $\frac{v_c \div v}{q}$ eine annähernde Vorstellung erhalten zu können, wenn ich den Fehler in $\frac{v_c \div v}{v_c} = 1 \div \frac{v}{v_c} = 1 \div b$ untersuche. Der prozentische Fehler ist x.

$$x = \frac{\varepsilon}{1 \div b} \cdot 100$$

$$x = f \cdot \frac{b}{1 \div b}.$$

Beispiel. Beim Drucke 0·02241 ist für die Ätherarten $f = \frac{100}{123}$; $\frac{b}{1 \div b} = \frac{37}{63}$; hieraus folgt:

$$x = \text{ca. } 0{\cdot}48.$$

Demzufolge sollte es gestattet sein, den Schluss zu ziehen, dass eine prozentische Abweichung von 0·48 von $\frac{v_c \div v}{v_c}$ bei dem angegebenen Druck innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liege.

Betrachte ich mit Bezug auf alle 22 von Young untersuchten Stoffe die Werte für $\frac{v_c \div v}{q}$ bei dem nämlichen Druck, so ist deren grösste prozentische Abweichung geringer als 0·23 %, wahrscheinlich also durchaus zulässig; dasselbe findet man bei anderen Drucken.

Der Unterschied zwischen v_c und q giebt Aufschluss darüber, wie stark der Anfangspunkt des Volumens zu verschieben ist, damit die Isothermenfläche sich mit der des Fluorbenzols soll decken können.

Man sieht, dass die Verschiebungen durchweg nur unbedeutend sind, in Bezug auf einige Stoffe so gering, dass sie vielleicht nur aus Beobachtungsfehlern entspringen. Die Grösse der Verschiebung ist in der Tabelle S. 15 angeführt.

Die Gültigkeit des Gesetzes, auf Dampfvolumina bei korrespondierenden Drucken angewandt, war darauf näher zu untersuchen; dies geschah auf zweifache Weise.

Erst versuchte ich, die Volumkonstante aus den Dampfvolumina zu berechnen. Ich berechnete bei einer Reihe verschiedener Drucke $L(V \div v_c) \div L(V' \div v_c') = L\frac{q}{q'}$, wo V, v_c, V', v_c' Molekularvolumina bedeuten, und die markierten Buchstaben dem Fluorbenzol entsprechen; diese Grösse müsste: 1. für denselben Stoff bei verschiedenen Drucken konstant werden und 2. = der entsprechenden Differenz der Flüssigkeitsvolumina bei demselben Druck sein.

Es war natürlich zu erwarten, dass keins von beiden völlig bestätigt würde, da das Volumen gesättigten Dampfes nach Aussage der Beobachter sehr schwer zu bestimmen ist; Young sagt, die Genauigkeit der Bestimmung lasse sich nicht mit derjenigen vergleichen, welche in betreff der Flüssigkeitsvolumina erreichbar sei.

Rücksichtlich der zuerst untersuchten Stoffe: Benzol, dessen Halogenderivate, CCl_4, $SnCl_4$ und Äther wurde die ganze Temperaturskala hindurch nur eine einzige Methode zur Bestimmung angewandt; diese Methode giebt schlechte Resultate, wenn die Dichte des Dampfes im Vergleich mit der der Flüssigkeit eine geringe ist (bei niedrigen Temperaturen also), und wegen der langsamen Verdampfung des Stoffes hat sie ihre Übelstände in der Nähe des kritischen Punktes. Was die übrigen Stoffe betrifft, wurden an verschiedenen Orten der Temperaturskala verschiedene Methoden benutzt; dieselbe Methode, wie die an obengenannten Stoffen angewandte, wurde ungefähr vom Siedepunkte unter dem Druck der Atmosphäre an bis ungefähr 30° von der kritischen Temperatur gebraucht; in der Nähe des kritischen Punktes kam eine andere Methode zur Anwendung. Es scheint deshalb nicht leicht zu sein, die Güte der Methoden zu kontrollieren; bei einigen Temperaturen können Messresultate nach beiden Methoden angegeben sein, die gewöhnlich gut übereinstimmen, häufig jedoch recht bedeutende Abweichungen zeigen können.



Young untersucht mit Bezug auf die hier besprochenen Stoffe, inwiefern das Verhältnis $\frac{V}{v_c}$ bei korrespondierenden Drucken konstant ist. Er findet bei der Vergleichung der Ätherarten eine Abweichung von 4·5 $^0/_0$ von der Konstanz und meint, dass diese zum grossen Teil von Beobachtungsfehlern herrühre. Übrigens teilt er die Stoffe nach dem Werte des Verhältnisses in Gruppen, deren eine mit den höchsten Werten die Ätherarten, die andere mit etwas niedrigeren Werten die übrigen Stoffe umfasst.

Es ergab sich nun auch aus den von mir angestellten Untersuchungen, dass:

1. $L(V \div v_c) \div L(V' \div v_c')$ bei verschiedenen Drucken und demselben Stoffe ziemlich bedeutende Variation zeigte, und

2. die hieraus gefundenen Werte von $L\frac{q}{q'}$ mit den für die Flüssigkeitsvolumina gefundenen nicht genau zusammentrafen, ja dass die Abweichung eine ziemlich bedeutende sein konnte; doch war sie am kleinsten bei den höheren Drucken, wo die Bestimmungen vermutlich die besten sind.

Was 1. betrifft, erwies es sich, dass die Variation in der Konstanz in betreff der zuerst untersuchten Stoffe am geringsten war, und dass die Werte bezüglich der Ätherarten bei zunehmendem Drucke abnahmen; hinsichtlich der zuletzt untersuchten: Pentan, Isopentan, Hexan schwankten die Werte stark.

Da anzunehmen ist, dass die Bestimmung von q an Flüssigkeitsvolumina weit zuverlässiger ist als an Dampfvolumina, betrachtete ich erstere als richtig und berechnete mittels derselben $\frac{V \div v_c}{q}$, das neue Dampfvolumen, für eine Reihe korrespondierender Drucke. Diese Grössen sind in der folgenden Tabelle enthalten. Bei den niedrigsten der angegebenen Drucke sind die Bestimmungen wahrscheinlich ziemlich unsicher.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die Abweichungen von der Konstanz bei jedem Druck ziemlich bedeutend sind, geringer indes als diejenige, welche der Abweichung des $\frac{V}{v_c}$ bei demselben Druck entspricht; bei niedrigen Drucken ist die Abweichung am grössten. Mit Ausnahme von CCl_4, $SnCl_4$ — mit Bezug auf welche guter Grund vorzuliegen scheint, recht bedeutende Beobachtungsfehler zu vermuten — und zum Teil Isopentan ist die Übereinstimmung bei höheren Drucken

eine ganz gute. Die Gruppeneinteilung ist deutlich bei niedrigeren Drucken, fällt bei hohen Drucken aber weg.

Tabelle 4 $\frac{V - v_c}{q}$ enthaltend.

Bruchteile des kritischen Druckes	0·08846	0·14745	0·29490	0·44230	0·58980	0·73720	0·82570	0·94360
Fluorbenzol	27·39	16·13	7·373	4·349	2·73	1·71	1·222	0·6266
Chlorbenzol	27·57	15·94	7·402					
Brombenzol	27·29	16·18						
Jodbenzol	27·4							
Benzol	27·14	16·20	7·462	4·336	2·71	1·683	1·193	
CCl_4	26·38	15·75	7·185	4·223	2·671	1·659	1·166	0·6216
$SnCl_4$	27·09	15·83	7·353	4·219	2·614			
Äther	27·18	16·01	7·341	4·336	2·724	1·688	1·204	0·6102
Pentan	27·38	16·00	7·346	4·272	2·676	1·677	1·205	0·5941
Isopentan	26·8	15·96	7·315	4·282	2·704	1·661	1·195	0·5765
Hexan	28·02	16·60	7·461	4·356	2·721	1·725	1·217	0·5986
Heptan	28·38	16·69	7·716	4·502	2·804	1·743	1·257	0·6197
Methylformiat	28·06	16·68	7·588	4·540	2·762	1·719	1·220	0·5932
Äthylformiat	28·27	16·51	7·566	4·425	2·779	1·707	1·209	0·6155
Methylacetat	28·41	16·90	7·760	4·496	2·801	1·733	1·246	0·6385
Propylformiat	28·11	16·63	7·593	4·418	2·796	1·74	1·229	0·5977
Äthylacetat	28·95	17·04	7·685	4·476	2·793	1·719	1·216	0·6003
Methylpropionat	28·29	16·73	7·597	4·465	2·811	1·757	1·236	0·6119
Propylacetat	29·05	17·21	7·809	4·517	2·793	1·741	1·234	0·6169
Äthylpropionat	28·67	16·78	7·620	4·439	2·741	1·706	1·214	0·6123
Methylbutyrat	28·19	16·74	7·590	4·409	2·775	1·738	—	0·6204
Methylisobutyrat	27·96	16·60	7·488	4·373	2·712	1·674	1·197	0·6002

Man kann also nicht behaupten, dass die Untersuchung der Dampfvolumina die Theorie bestätige; andererseits sind die Beobachtungen auf diesem Gebiete aber in solchem Grade unsicherer als auf den übrigen untersuchten Feldern, wo es Bestätigung fand, dass es gestattet sein dürfte, die Resultate denn auch als die Gültigkeit der Theorie nicht anfechtend zu betrachten.

Die Gültigkeit der aufgestellten Theorie von einer gemeinschaftlichen Isothermenfläche aller Stoffe sollte gern auch mit Bezug auf Stoffe in gasförmigem und in flüssigem Zustand untersucht werden. Zu einer solchen Untersuchung liegt nur wenig Material vor.

Zur Untersuchung über ungesättigte Dämpfe standen mir zur Verfügung Messungen von Young über das Verhalten ungesättigter Dämpfe, was Hexan, Isopentan und Äther betrifft, und von Amagat mit Bezug auf CO_2. Es liegen von Amagat Messungen der eigentlichen Gasarten vor, diese sind aber nicht zur Vergleichung mit obengenannten Stoffen zu gebrauchen; teils fallen die Bestimmungen nicht innerhalb korre-



spondierender Intervalle, und teils giebt es keine Daten zur Bestimmung von K und q. Man hat auch Messungen rücksichtlich der Alkohole, diese lassen sich aber ebensowenig gebrauchen, da die Alkohole im gesättigten Dampfzustande, wo K und q bestimmt werden, dem Gesetze nicht unterworfen sind.

Die Tabellen über Isopentan sind ausführlich und behufs der Interpolation bequem geordnet. Ich verfuhr deshalb auf die Weise, dass ich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck und Volumen eines der Stoffe Hexan, Äther und CO_2 die der Theorie zufolge korrespondierenden Grössen für Isopentan berechnete und darauf den berechneten Druck mit dem aus den Tabellen bei demselben Volumen und derselben Temperatur gefundenen verglich.

Umstehende Tabelle 5 enthält diese Berechnungen mit Bezug auf Hexan und Isopentan. Aus denselben ist zu ersehen, dass der Unterschied zwischen dem berechneten und dem beobachteten Werte des Druckes nur in wenigen Fällen 1 % erreicht, also nur ein wenig mehr als $^1/_2$ % oder noch geringer ist. Diese Übereinstimmung ist in Betracht der vielen zur Berechnung des Druckes mitwirkenden Grössen gewiss als äusserst gut zu betrachten — so wurden ausser K und q, deren Bestimmung eine Menge Grössen erforderte, auch die kritischen Daten beider Stoffe benutzt. Die grösste Abweichung (ca. 1 %) findet sich unter Vol. 32·98 bei den vier niedrigsten Temperaturen. Die Versuchsreihe, welcher sie entnommen sind, hat die Bemerkung, dass der Fehler des Druckes — von einer schwer bestimmbaren Korrektion des Druckes der Quecksilberdämpfe herrührend — bis 0·7 % steigen kann. Die in der Tabelle über Isopentan „p beob." bezeichneten Drucke wurden mittels Interpolation wie in einer Logarithmentafel gefunden.

Mit Bezug auf Hexan und Isopentan liegen Bestimmungen der Grösse $\frac{dP}{dT}$ bei verschiedenen Volumina für eine Reihe von Temperaturintervallen vor. Es scheint mir von Interesse, diese Grösse der beiden Stoffe an korrespondierenden Punkten zu vergleichen, da sie an einem Punkte der Isothermenfläche die Richtung der „Isochore" durch den Punkt, d. h. einer Kurve mit den Koordinaten P und T angiebt, indem das Volumen als konstant gedacht wird. Auch hier sind die Bestimmungen des Isopentans in weit grösserer Anzahl angegeben als die des Hexans. Ich ging nun von den Werten des Hexans aus und berechnete aus diesen die Werte von $\frac{dP}{dT}$ des Isopentans an korre-

[1]) Philos. Mag. 1887, Januar — Juni.



Tabelle 5.

Hexan[1]) und die demselben korrespon-

Hexan									
Volumen in ccm	9	12	15	18	33	Volumen in ccm	8·97		
Temp.	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Temp.	*p* berechnet	*p* beobachtet
170	—	—	—	—	7404	126·52	—	—
180	—	—	—	—	7686	135·98	—	—
190	—	—	—	—	7967	145·43	—	—
200	—	—	—	12456	8249	154·89	—	—
210	—	—	14439	13063	8507	164·35	—	—
220	—	16906	15184	13640	8775	173·8	—	—
230	19975	17882	15918	14230		183·3	22198	*22205*
240	21426	18900	16672	14812		192·78	23810	*23738*
250	22797	19822	17374	15385	9604	202·17	25333	*25243*
260	24163	20787	18101	15953		211·63	26852	*26726*
270								
	25491	21702	18784	16513	10144	221·09	28328	*28165*
280·45	26898	22645	19489	17049		230·97	29891	*29681*

spondierenden Punkten, worauf ich dieselben mit den aus den Tabellen gefundenen verglich. Bei der Berechnung verfuhr ich folgendermassen:

Denke ich mir Isothermenflächen konstruiert mit den Koordinaten: Druck, Volumen und Temperatur, in den Einheiten P_c, q und K angegeben und von dem speziellen Nullpunkt, dem kritischen Punkt, an gerechnet, so hat man, indem die Koordinaten π, ω und θ heissen: $\frac{d\pi}{d\theta}$ an irgend einem Punkte identisch für alle Stoffe, wo $\pi = \frac{P \div P_c}{P_c}$, $\theta = \frac{T \div T_c}{K}$:

$$\frac{d\pi}{d\theta} = \frac{K}{P_c} \cdot \frac{dP}{dT},$$

diese Grösse muss folglich an korrespondierenden Punkten identisch sein. Mittels leicht verständlicher Bezeichnungen erhält man hieraus für die beiden hier besprochenen Stoffe:

$$\frac{K_H}{P_{cH}} \cdot \left(\frac{dP}{dT}\right)_H = \frac{K_I}{P_{cI}} \cdot \left(\frac{dP}{dT}\right)_I; \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_I = \frac{P_{cI}}{P_{cH}} \cdot \frac{K_H}{K_I} \left(\frac{dP}{dT}\right)_H.$$

Die Originalabhandlung enthält eine ausführliche Tabelle[2]) über die auf diese Weise berechneten Werte von $\frac{dP}{dT}$ und die bei denselben Temperaturen und Volumina beobachteten Werte. Die Übereinstimmung

[1]) Trans. chem. Soc. 67 (1894).

[2]) Seite 56—57.

Tabelle 5.

dierenden Werte des Isopentans[1]).

Isopentan							
11·84		14·93		17·91		32·98	
p berechnet	*p* beobachtet	*p* berechnet	*p* beobachtet	*p* berechnet	*p* beobachtet	*p* berechnet	*p* beobachtet
—	—	—	—	—	—	8228	*8143*
—	—	—	—	—	—	8541	*8458*
—	—	—	—	—	—	8853	*8766*
—	—	—	—	—	—	9176	*9076*
—	—	16046	*16036*	14516	*14477*	9454	*9388*
18785	*18864*	16874	*16854*	15157	*15112*	9751	*9718*
19872	*19974*	17689	*17647*	15813	*15753*		
21002	*21011*	18527	*18425*	16460	*16378*		
22027	*22034*	19307	*19204*	17097	*16996*	10672	*10582*
23100	*23074* (ein wenig>)	20115	*19971* ungefähr	17728	*17595*		
24117	*24080*	20874	*20733*	18350	*18190*	11273	*11135*
25165	*25125*	21657	*21500*	18946	*18816*		

in betreff dieser Grösse, deren Bestimmung allerdings keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit macht, war befriedigend.

Äther und Isopentan wurden nun auf ähnliche Weise verglichen wie Hexan und Isopentan; die Seiten 34—35 enthalten die Tabelle 6 zum Vergleich des Druckes für Isopentan aus Beobachtungen über Äther berechnet mit den direkt beobachteten Werten des Druckes. Man findet hier vorzügliche Übereinstimmung, obgleich die betrachteten Intervalle der Temperaturen und der Volumina gross sind. Die Abweichung des berechneten Wertes vom beobachteten ist ganz gering, nur selten 1%. Ein wenig mehr als 1%, ein einziges Mal ca. 2% findet sich unter Volumen 4 in der Nähe der kritischen Temperatur; das benutzte Volumen ist, was beide Stoffe betrifft, nur ein paar Zentel Kubikcentimeter vom kritischen Volumen verschieden; die hier verglichenen Punkte müssen auf der Isothermenfläche also ganz nahe am kritischen Punkte liegen. An diesem Orte sind die Bestimmungen indes sehr schwierig, und die angewandte Interpolationsmethode besonders ungenau, so dass es zunächst Erstaunen erregt, wenn die Abweichung nicht grösser ist.

Es liegen einige, aber nur ganz wenige Beobachtungen vor, die es ermöglichen, eine Untersuchung über die Gültigkeit der Theorie für Äther und Isopentan in flüssigem Zustande anzustellen; die folgende Tabelle 7 enthält die aus gegebenen Daten für Äther in flüssiger Form

[1]) Proceedings of the Physical Soc. of London, Session 1894—1895.

Tabelle 6 [1]).

Über den Druck der Ätherdämpfe und die dem-

Ätherdampf											
Volumen in ccm	4	10	14	30	50	100	200	300	Volumen in ccm	4·49	
Temp.	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Temp.	*p* berechn.	*p* beob.
30	—	—	—	—	—	—	1260	860	41·34	—	—
100	—	—	—	—	—	2820	—	—	92·12	—	—
150	—	—	—	9350	6150	3280	—	—	142·8	—	—
175	—	—	—	10220	6620	3500	—	—	168·14	—	—
185	—	—	—	10600	6840	3600	—	—	178·27	—	—
190	—	22350	18740	—	6940	3680	—	—	183·34	—	—
192	—	22650	18960	—	—	—	—	—	185·37	—	—
195	—	—	—	—	7020	3710	1897	1275	188·41	—	—
197	28440	—	—	—	—	—	—	—	192·45	26291	*26767*
205	31840	24400	20250	—	—	—	—	—	198·54	29433	*29080*
210	34050		—	—	—	—	—	—	203·61	31477	*30984*
220	37830	26240	21240	—	—	—	—	—	213·75	34971	*34779*
223	38900	26670	21730	11970	7600	3950	—	1368	216·79	35960	*35983*
250	50260	30000	23770	—	—	—	—	—	244·15	46461	*46351*

auf gewöhnliche Weise berechneten Daten für Isopentan und eine Zusammenstellung des berechneten mit dem beobachteten Werte des Druckes. Es wird vorausbemerkt, dass der Druck bei den benutzten Volumina mit einer geringen Änderung der Temperatur und des Volumens äusserst stark variiert. Unter Isopentan sind z. B. die berechneten und die beobachteten Werte für die Volumina 2·6 und 2·7 angegeben. Vom Volumen 2·5 bis Volumen 2·6 nimmt der Druck bei den angewandten Temperaturen 4300—5200 mm (15—16%), vom Volumen 2·6 bis 2·7 ca. 3000 mm (ca. 12%) ab; ein geringer absoluter Fehler der benutzten

Tabelle 7.

Äther und Isopentan in flüssiger Form.

Äther				Isopentan						
Volumen in ccm	2·3	2·4	2·5	Volumen in ccm	2·6		2·7		2·823	
Temp.	Druck	Druck	Druck	Temp.	*p* berechn.	*p* beob.	*p* berechn.	*p* beob.	*p* berechn.	*p* beob.
185	28680	25250	—	178·27	26513	25641	23338	22990		
190	34000	30380	27920	183·34	31430	30603	28084	27356	25810	25141
192	36430	32320	29820	185·37	33680	32637	29877	29170	27566	26730

[1]) Philos. Mag. 1887, Januar — Juni.

Tabelle 6.

selben korrespondierenden Werte für **Isopentan.**

Isopentan													
11·142		15·58		33·3		55·5		110·98		221·9		332·8	
p berechn.	*p* beob.	*p* berechn.	*p* beob.	*p* berechn.	*p* beob.	*p* berechn.	*p* beob.	*p* berechn.	*p* beob.	*p* berechn.	*p* beob.	*p* berechn.	*p* beob.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1165	*1153*	795	*788*
—	—	—	—	—	—	—	—	2607	*2615*				
—	—	—	—	8643	*8590*	5685	*5697*	3032	*3048*				
—	—	—	—	9448	*9410*	6120	*6137*	3235	*3262*				
—	—	—	—	9799	*9734*	6323	*6314*	3328	*3350*				
20660	*20483*	17324	*17197*	—	—	6415	*6410*	3402	*3383*				
20940	*20790*	17527	*17380*										
—	—	—	—	—	—	6490	*6504*	3430	*3430*	1754	*1749*	1179	*1181*
22560	*22363*	18720	*18418*										
24260	*24154*	19635	*19583*										
24650	*24450*	20088	*19823*	11065	*10900*	7026	*6940*	3651	*3598*	—	—	1265	*1263*
27730	*27667*	21973	*21874*										

Volumina wird also einen grossen Fehler des Druckes herbeiführen; ein Fehler von wenigen Hundertsteln Kubikcentimeter wird aber gewiss unvermeidlich sein, wenn man bedenkt, dass beide kritische Volumina zur Berechnung herangezogen werden, und dass die hier betrachteten Volumina so klein sind, dass ein absoluter Fehler in der Bestimmung von dem kritischen Volumen und von q sich hier mit weit grösserer Stärke zur Geltung bringen wird als bei grösseren Volumina ganz derselbe Fehler. Es ist deshalb als wohlgelungen zu betrachten, wenn die Abweichung des berechneten Wertes vom beobachteten nicht mehr als gut 3% beträgt.

Auch für diese zwei Stoffe gaben die Berechnungen für $\frac{dP}{dT}$ dieselbe Richtung der Isochoren in korrespondierenden Punkten[1]).

Hierauf werde ich Kohlensäure und Isopentan miteinander vergleichen.

Amagat hat ein grosses Druckinterval hindurch Messungen des Raumfangs einer Kohlensäuremenge bei einer Reihe von Temperaturen angestellt. Er giebt in Tabellen die Werte des Produktes pv bei einer Reihe verschiedener Drucke und Temperaturen an. Als Einheit des Volumens benutzte er das Volumen der angewandten Gewichtsmenge bei 0° unter dem Druck von 1 Atmosphäre. Die Grösse dieser Ge-

[1]) Seite 63 des Originals.

wichtsmenge findet sich nicht angegeben. Um das Volumen von 1 g in Kubikcentimetern zu berechnen, lässt sich folgendes Verfahren einschlagen:

V bezeichnet das Volumen der betrachteten Gewichtsmenge bei der Temperatur t und dem Drucken p in Kubikcentimeter, v_1 das Volumen derselben Gewichtsmenge bei 0° und dem Druck von 1 Atmosphäre. Aus den Tabellen findet man: $v = \frac{V}{v_1}$; man sieht, dass dieses Verhältnis von der Grösse der benutzten Gewichtsmenge unabhängig ist. Denke ich mir letztere 1 g gross, so ist $v_1 = \frac{1}{\delta}$, wo δ die Dichte bei 0° und 1 Atmosphäre Druck bezeichnet. Das Volumen von 1 g bei t^0 und p Atmosphäre beträgt dann in ccm:

$$V = \frac{v}{\delta}.$$

Für Kohlensäure ist $\delta = 0{\cdot}0019664$.

Die folgende Tabelle giebt auf gewöhnliche Weise diejenigen Daten für Isopentan, welche der Theorie zufolge mit den für CO_2 gegebenen Daten korrespondieren sollten, nebst einer Zusammenstellung des berechneten Wertes des Druckes mit dem beobachteten bei der gefundenen Temperatur und dem gefundenen Volumen.

Tabelle 8.

Kohlensäure und die derselben korrespondierenden Daten für Isopentan.

Kohlensäure			Isopentan			
Temperatur	Druck in Atm.	Volumen in ccm von 1 g	Temperatur	Druck in mm berechnet	Druck in mm beobachtet	Volumen in ccm von 1 g
0	31	12·107	141·17	10637	*10735*	24·123
30	70	3·4177	185·79	24020	*24166*	6·784
40	40	11·742	200·67	13725	*13846*	23·4
40	70	4·889	200·67	24020	*24080*	9·721
40	100	1·571	200·67	34314	*34402*	3·101
80	50	11·137	260·18	17157	*17353*	22·187
80	100	4·437	260·18	34314	*34450*	8·819
80	150	2·307	260·18	51404	*51469*	4·57
90	50	11·727	275·04	17157	*17290*	23·37
90	100	4·849	275·04	34314	*34473*	9·641

Die Übereinstimmung des berechneten Wertes mit dem beobachteten ist äusserst befriedigend in dem hier betrachteten Intervalle, das rücksichtlich des Isopentans die Volumina 3—24 und die Temperaturen 141 bis 260° umfasst.

Es scheint mir eine gewichtige Bestätigung des Gesetzes, dass sich

dasselbe an zwei so verschiedenen, von zwei Beobachtern gesondert untersuchten Stoffen so zutreffend bewährt.

Um den Zustand in flüssiger Form zu vergleichen, standen mir nur drei Punkte der Isothermenfläche als Material zur Verfügung. Der Vergleich folgt in untenstehender Tabelle; die Übereinstimmung ist äusserst gut; nur in dem einen Falle steigt der Unterschied des berechneten Wertes vom beobachteten bis 2%. Es liegen indes zu wenig Fälle vor, um mit Sicherheit irgend etwas über die Übereinstimmung schliessen zu können.

Tabelle 9.

Kohlensäure und Isopentan in flüssiger Form.

Kohlensäure			Isopentan			
Temperatur	Druck in Atm.	Volumen in ccm von 1 g	Temperatur	Druck in mm		Volumen in ccm von 1 g
				berechnet	beobachtet	
20	64·4	1·2713	170·92	22098	*21900*	2·503
30	71·5	1·607	185·79	24535	*24331*	3·1726
30	109	1·2713	185·79	37402	*38193*	2·503

Die Untersuchung von $\frac{dP}{dT}$ gab auch hier gute Übereinstimmung [1]).

Schliesslich fasse ich das Resultat meiner Untersuchungen auf folgende Weise zusammen.

Im Vorhergehenden wurden im ganzen 30 Stoffe untersucht. Mir scheint alles darauf hinzudeuten, dass das Gesetz einer allgemeinen Isothermenfläche für 25 Stoffe Gültigkeit besitzt, indem ich HCl mitrechne, weil die nach dem neuen Masse gemessene allgemeine Dampfdruckkurve zeigt, dass sie mit den anderen Stoffen übereinstimmt. Für die drei Alkohole und Essigsäure ist das Gesetz wegen Polymerisation der Moleküle bei abnehmender Temperatur nicht gültig. Für Wasser scheint es ebenfalls nicht zu gelten, vielleicht aus demselben Grunde; vielleicht rühren die Abweichungen zum Teil von Beobachtungsfehlern her, was der sonderbare Verlauf der Dampfdruckkurve anzudeuten scheint.

Hiernach scheint mir Grund für die Ansicht vorzuliegen, dass das Gesetz für solche Stoffe Gültigkeit hat, deren Molekülzusammensetzung an verschiedenen Stellen der Temperaturskala wie auch durch den flüssigen oder gasartigen Zustand keine Veränderung erleidet.

Ist das Gesetz gültig, so wird dies den Vorteil bewirken, dass man aus Messungen in betreff eines einzigen Stoffes die korrespondierenden Grössen rücksichtlich eines anderen Stoffes finden kann, von dem die

[1]) Seite 66—67 der Originalabhandlung.

kritischen Daten samt K und q bekannt sind. K wird sich durch eine genaue Messung des Dampfdruckes finden lassen, z. B. durch Messung des Siedepunktes unter dem Druck der Atmosphäre. Zur Bestimmung von q ist Kenntnis des Volumens von 1 g Flüssigkeit unter dem Drucke gesättigten Dampfes, z. B. beim Siedepunkt unter dem Druck der Atmosphäre erforderlich.

K und q scheinen nicht auf einfache Weise von der Molekülenzahl, den kritischen Daten oder der Art des Stoffes abhängig zu sein.

Beispiele, wie man nach unternommener Bestimmung der genannten Konstanten aus Messungen bezüglich des einen Stoffes die korrespondierenden Daten eines anderen Stoffes zu finden vermag, sind im vorhergehenden ja gerade bei der Untersuchung der Verhältnisse des ungesättigten Dampfes gegeben.

Dass dies von Vorteil sein kann, leuchtet ja unmittelbar ein; hat man einen Stoff, der leicht rein zu erhalten ist und der Beobachtung überhaupt keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, kann man die an demselben angestellten Messungen zur Kontrolle und Ergänzung der an anderen Stoffen unternommenen Messungen benutzen.

Die Gültigkeit des Gesetzes wird auch theoretischen Vorteil bringen, indem dasselbe über die Konstanten in der Zustandsgleichung für einen Stoff in flüssigem und gasförmigem Zustand etwas Licht verbreiten kann. Im Anfang dieser Abhandlung wurde nachgewiesen, dass die Zustandsgleichung, wenn sie für alle Stoffe identisch werden soll, indem man p_c, v_c und T_c als Einheiten des Druckes, des Volumens und der Temperatur benutzt, nur die drei von der Natur des Stoffes abhängigen Konstanten enthalten darf. Nun weiss man von der Zustandsgleichung, dass sie — wenn der Anfangspunkt nach demjenigen Punkte verlegt wird, welcher dem Nullpunkt des Fluorbenzols korrespondierend ist — für alle Stoffe wird identisch werden können, wenn man als Einheiten des Druckes, des Volumens und der Temperatur die kritischen Daten, vom neuen Nullpunkt gerechnet, benutzt. Dies heisst, dass nach der erwähnten Verschiebung nur drei vom Stoffe abhängige Konstanten in der Gleichung zurückbleiben. Durch Verschiebung des Nullpunktes der Temperatur und des Volumens lassen sich zwei Konstanten fortschaffen; diese beiden müssen dann auf einfache Weise vorhanden gewesen sein — nämlich zu den entsprechenden Koordinaten hinzu addiert. Nennt man diese beiden Konstanten α und β, die durch Änderung der Einheiten fortgeschafften a, b und c, so muss man für die Zustandsgleichung haben:

$$f(p, v+\alpha, T+\beta, a, b, c) = 0.$$

Kopenhagen, November 1898/1899.



Vermischte kryoskopische Beobachtungen.

Von

K. Auwers.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Im folgenden teile ich eine Reihe von kryoskopischen Bestimmungen mit, die teils zur Ergänzung älterer Versuchsreihen, teils bei Gelegenheit anderer Versuche ausgeführt worden sind.

1. Über das kryoskopische Verhalten von Oxyketonen in Naphtalin.

Nach Versuchen von **F. H. Betteridge.**

Unter allen bisher geprüften Substituenten kommt der Aldehydgruppe die stärkste kryoskopische Wirkung zu, wenn man von der Amidogruppe absieht, deren kryoskopischer Charakter noch nicht genügend aufgeklärt ist. Es erschien von Interesse zu prüfen, in welcher Weise sich dieser Einfluss ändert, wenn das Wasserstoffatom der Gruppe $-C\Big\langle{}^{O}_{H}$ durch Alkyle von schrittweise steigendem Gewicht, sowie Phenyl und substituierte Phenyle ersetzt wird. Zu diesem Zweck wurde eine grössere Anzahl aromatischer Ortho- und Paraoxyketone:

OH —*CO*—*R* und *OH* *CO*—*R*

untersucht und ihr kryoskopisches Verhalten mit dem des *o*- und *p*-Oxybenzaldehyds:

OH —*COH* und *OH* *COH*.

verglichen.

Das Versuchsmaterial bestand aus folgenden Verbindungen:

I. Orthooxyketone:

1. Acetyl-*p*-kresol.
2. Propionyl-*p*-kresol.
3. *n*-Butyryl-*p*-kresol.
4. Benzoyl-*p*-kresol.
5. *p*-Nitrobenzoyl-*p*-kresol.

II. Paraoxyketone:

1. *p*-Oxyacetophenon.
2. *p*-Oxypropiophenon.
3. *p*-Oxyvalerophenon.
4. *p*-Oxypalmitophenon.
5. *p*-Oxybenzophenon.
6. *m*-Nitro-*p*-oxybenzophenon.
7. *p*-Nitro-*p*-oxybenzophenon.

Zur Darstellung dieser Verbindungen, die grösstenteils unbekannt waren, wurden Phenetol und *p*-Kresoläthyläther durch Kombination mit den betreffenden Säurechloriden unter Zusatz von Aluminiumchlorid zunächst in die Äther der gewünschten Oxyketone übergeführt. Aus diesen erhielt man dann durch Verseifung mit Aluminiumchlorid nach der Gattermannschen[1]) Methode die freien Oxyketone.

Nähere Argaben über die Darstellung und Eigenschaften der noch nicht beschriebenen Äther und Phenole, sowie die nötigen analytischen Bestimmungen finden sich in der Dissertation des Herrn Betteridge[2]).

Tabelle 1.

A. Orthooxyketone.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol Subst. / 100 auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten

1. Acetyl-*p*-kresol, $C_6H_3(OH)(CO.CH_3)(CH_3) = C_9H_{10}O_2 = 150$.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol Subst. / 100 auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
10·0	0·202	0·915	2·02	1·35	152	+ 1·6
„	0·415	1·860	4·15	2·77	154	+ 2·6
„	0·635	2·820	6·35	4·23	155	+ 3·6
„	0·820	3·550	8·20	5·47	159	+ 6·3

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3531.

[2]) Breslau 1898.



g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten

2. **Propionyl-*p*-kresol**, $C_6H_3(OH)(CO.C_2H_5)(CH_3) = C_{10}H_{12}O_2 = 164$.

10·0	0·201	0·825	2·01	1·23	168	+ 2·5
„	0·410	1·660	4·10	2·50	170	+ 4·0
„	0·621	2·495	6·21	3·79	172	+ 4·7
„	0·831	3·285	8·31	5·07	175	+ 6·4

3. ***n*-Butyryl-*p*-kresol**, $C_6H_3(OH)(CO.C_3H_7)(CH_3) = C_{11}H_{14}O_2 = 178$.

9·7	0·208	0·825	2·14	1·20	179	+ 0·4
„	0·394	1·549	4·05	2·28	180	+ 1·4
„	0·600	2·325	6·17	3·47	183	+ 2·8
„	0·772	2·870	7·93	4·46	191	+ 7·2

4. **Benzoyl-*p*-kresol**, $C_6H_3(OH)(CO.C_6H_5)(CH_3) = C_{14}H_{12}O_2 = 212$.

9·55	0·244	0·935	2·55	1·20	189	— 11·0
„	0·577	2·055	6·05	2·85	203	— 4·2
„	0·874	3·040	9·16	4·32	208	— 1·9
„	1·243	4·060	13·02	6·14	221	+ 4·4

5. **Nitrobenzoyl-*p*-kresol**, $C_6H_3(OH)(CO.C_6H_4.NO_2)(CH_3) = C_{14}H_{11}NO_4 = 257$.

10·0	0·226	0·650	2·26	0·88	240	— 6·7
„	0·566	1·740	5·66	2·20	225	— 12·7
„	0·693	2·280	6·93	2·70	210	— 18·4
„	1·041	3·955	10·41	4·05	182	— 29·3

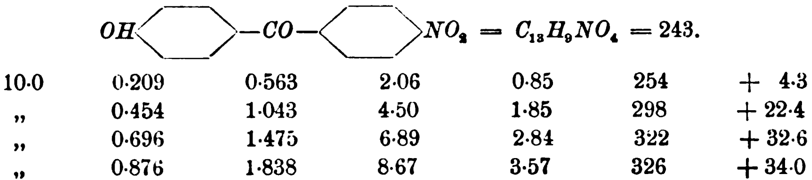
Tabelle 2.

B. Paraoxyketone.

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{Mol}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
1. *p*-Oxyacetophenon, $OH\langle\rangle CO.CH_3 = C_8H_8O_2 = 136.$						
10·0	0·210	0·985	2·10	1·54	147	+ 8·4
„	0·450	1·850	4·50	3·31	168	+ 23·4
„	0·632	2·405	6·32	4·65	181	+ 33·3
„	0·872	3·005	8·72	6·41	200	+ 47·2
2. *p*-Oxypropiophenon, $OH\langle\rangle CO.C_2H_5 = C_9H_{10}O_2 = 150.$						
10·0	0·189	0·802	1·89	1·26	163	+ 8·4
„	0·362	1·455	3·62	2·41	172	+ 14·4
„	0·591	2·055	5·91	3·94	198	+ 32·2
„	0·801	2·450	8·01	5·34	226	+ 50·3
3. *p*-Oxyvalerophenon, $OH\langle\rangle CO.C_4H_9 = C_{11}H_{14}O_2 = 178.$						
10·0	0·171	0·580	1·71	0·96	203	+ 14·3
„	0·363	0·960	3·63	2·04	261	+ 46·6
„	0·564	1·345	5·64	3·17	289	+ 62·6
„	0·881	1·860	8·81	4·95	327	+ 83·6
4. *p*-Oxypalmitophenon, $OH\langle\rangle CO.C_{15}H_{31} = C_{22}H_{36}O_2 = 332.$						
10·0	0·1544	0·310	1·54	0·47	344	+ 3·5
„	0·3577	0·555	3·58	1·08	445	+ 34·0
„	0·5059	0·765	5·06	1·52	456	+ 37·4
„	0·7689	0·980	7·69	2·32	541	+ 63·1
5. *p*-Oxybenzophenon, $OH\langle\rangle-CO-\langle\rangle = C_{13}H_{10}O_2 = 198.$						
10·0	0·189	0·625	1·89	0·95	209	+ 5·4
„	0·293	0·925	2·93	1·48	219	+ 10·4
„	0·454	1·325	4·54	2·29	236	+ 19·4
„	0·785	2·205	7·85	3·96	246	+ 24·1
6. sym. *m*-Nitro-*p*-oxybenzophenon, $OH\langle\rangle-CO-\langle\rangle(NO_2) = C_{13}H_9NO_4 = 243.$						
10·0	0·187	0·525	1·87	0·77	246	+ 1·1
„	0·386	1·022	3·86	1·59	261	+ 7·3

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol Subst. 100 auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
10·0	0·577	1·522	5·77	2·37	262	+ 7·6
„	0·793	2·015	7·93	3·26	272	+ 11·8
10·0	0·245	0·695	2·45	1·01	243	+ 0·1
„	0·405	1·050	4·05	1·67	266	+ 9·5
„	0·756	1·930	7·56	3·11	270	+ 11·2

7. *p*-Nitro-*p*-oxybenzophenon,



$OH\langle\ \ \rangle{-}CO{-}\langle\ \ \rangle NO_2 = C_{13}H_9NO_4 = 243.$

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol Subst. 100 auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
10·0	0·209	0·563	2·06	0·85	254	+ 4·3
„	0·454	1·043	4·50	1·85	298	+ 22·4
„	0·696	1·475	6·89	2·84	322	+ 32·6
„	0·876	1·838	8·67	3·57	326	+ 34·0

Fig. 1.

Oxyketone in Naphtalin.

Die Orthoverbindungen erwiesen sich, wie die vorstehende Übersicht zeigt, der allgemeinen Regel gemäss als normal. Eine Ausnahme bildet nur das *p*-Nitrobenzoyl-*p*-kresol, dessen Kurve mit steigender Konzentration sinkt. Ein Grund hierfür kann nicht angegeben werden.

Unter den untersuchten Paraderivaten, die, wiederum der allgemeinen Regel gemäss, sämtlich abnorm sind, unterscheiden sich die rein aromatischen Ketone in charakteristischer Weise von den fettaromatischen, denn während die Kurven der letzteren mit wachsender Konzentration wie echte Alkohol- und Phenolkurven stetig ansteigen, streben die Kurven der ersteren anscheinend einem Maximum zu und erinnern in ihrer Form an Oximkurven. Indessen ist die Zahl der untersuchten Körper und die Einzelbestimmungen zu gering, als dass man diese Erscheinung für sicher begründet ansehen könnte.

Am interessantesten und überraschendsten sind die Ergebnisse, zu denen die Untersuchung der hydroxylierten fettaromatischen Ketone geführt hat. Theoretische Erwägungen liessen auf Grund der bekannten kryoskopischen Gesetzmässigkeiten erstens erwarten, dass der Ersatz des Aldehydwasserstoffatoms in dem sehr stark abnormen *p*-Oxybenzaldehyd durch Alkyle eine wesentliche Abschwächung der Anomalie hervorrufen würde. Diese Voraussetzung hat sich als richtig erwiesen, denn, wie die Figur zeigt, ist *p*-Oxyacetophenon bei weitem nicht so abnorm wie *p*-Oxybenzaldehyd.

Weiter aber war zu vermuten, dass die höheren Homologen des Oxyacetophenons wie Oxypropiophenon, Oxyvalerophenon u. s. w., eine weitere Abnahme der Anomalie aufweisen würden, denn nach zahlreichen älteren und neueren Beobachtungen[1]) nimmt bei chemisch gleichartigen Körpern die Anomalie mit steigendem Molekulargewicht im allgemeinen stetig ab. Ausnahmen kommen vor, doch halten sich diese in verhältnismässig engen Grenzen. Nach dieser Regel hätten also das Oxypropio- und -valerophenon ungefähr ebenso oder eher etwas weniger, das Oxypalmitophenon aber entsprechend seinem erheblich grösseren Molekulargewicht bedeutend weniger abnorm als das Oxyacetophenon sein sollen.

In geradem Gegensatz dazu nimmt aber die Anomalie der untersuchten Oxyketone mit wachsendem Molekulargewicht zu, und zwar so rasch, dass bereits das *p*-Oxyvalerophenon fast ebenso stark abnorm ist wie der *p*-Oxybenzaldehyd, und das *p*-Palmitylphenol den Aldehyd an kryoskopischer Anomalie sogar übertrifft.

Auf mangelhafte Beschaffenheit der Präparate oder Versuchsfehler können diese Erscheinungen nicht wohl zurückgeführt werden, da die Reinheit der einzelnen Substanzen sorgfältig geprüft wurde, und der Verlauf der Kurven gröbere Versuchsfehler ausschliesst. Immerhin sollen einzelne Versuchsreihen gelegentlich an neuen Präparaten wiederholt werden.

---

[1]) Vergl. z. B. Auwers, Diese Zeitschr. **12**, 705 (1893). — W. Biltz, Diese Zeitschr. **29**, 250 (1899).

Auch der chemische Charakter der fraglichen Verbindungen bietet keine Erklärung für die Beobachtungen. Die hochmolekularen Säuren sind bekanntlich schwächer sauer als die niederen Homologen; es ist daher anzunehmen, dass das Radikal Palmityl weniger negativ ist als Acetyl. Da nun im allgemeinen die kryoskopische Anomalie eines Phenols um so stärker zu sein pflegt, je stärker negativ sein Parasubstituent ist, sollte auch aus diesem Grunde das *p*-Palmitylphenol weniger abnorm sein als das *p*-Acetylphenol, während das Gegenteil der Fall ist. Dass übrigens das Radikal Palmityl nicht immer eine so merkwürdige kryoskopische Wirkung hat, zeigt das Beispiel der von Pelzer und mir[1]) untersuchten Anilide der homologen Fettsäuren, denn Palmitin- und Stearinanilid erwiesen sich entsprechend ihrem hohen Molekulargewicht weniger abnorm als die Anilide der niederen Fettsäuren.

So fehlt denn vorläufig jede Erklärung für die mitgeteilten Thatsachen. Diese Beobachtungen zeigen von neuem, dass die Verhältnisse auf kryoskopischem Gebiet sehr kompliziert sind, und es eines sehr umfangreichen Materials bedarf, um einen sicheren Überblick zu gewinnen.

---

2. Nachträge zu den Untersuchungen über das kryoskopische Verhalten substituierter Phenole in Naphtalin.

Nach Versuchen von **W. Bartsch, M. Dohrn** und **H. M. Smith.**

K. Orton und ich[2]) haben eine Anzahl von Halogenderivaten des *p*-Oxybenzaldehyds, *p*-Oxybenzoësäuremethylesters und *p*-Cyanphenols kryoskopisch in Naphtalin untersucht, um das Stärkeverhältnis der Radikale CHO, CO_2CH_3 und CN, sowie den Einfluss der Halogenatome festzustellen. Die Darstellung der betreffenden Monochlor- und Monojodsubstitutionsprodukte war damals noch nicht gelungen, so dass die Untersuchung lückenhaft blieb.

Es ist mir inzwischen gelungen, wenigstens das Monochlor- und Monojodderivat des *p*-Oxybenzoësäureesters in reinem Zustand zu gewinnen. Die Bestimmungen mit diesen Körpern sind nachfolgend verzeichnet, ebenso die auf molekulare Konzentration umgerechneten früheren Versuche mit der Stammsubstanz und dem Monobromderivat.

---

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 452 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **21**, 341 (1896).

Tabelle 3.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{Mol}{100}$ Subst. auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
1. *p*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_6H_4(OH)(CO_2CH_3) = C_8H_8O_3 = 152$.						
10·0	0·0935	0·407	0 94	0·79	159	+ 4·2
„	0·3055	1·080	3·06	2·57	195	+ 28·4
„	0·6050	1·772	6·05	5·10	236	+ 55·0
„	0·8420	2·225	8·42	7·09	261	+ 71·8
2. 3-Chlor-*p*-oxybenzoësäuremethylester, $C_6H_3(OH)(Cl)(CO_2CH_3) = C_8H_7ClO_3 = 186·5$.						
10·0	0·0879	0·326	0·88	0·60	186	— 0·3
„	0·2779	0·965	2·78	1·91	199	+ 6·5
„	0·5721	1·843	5·72	3·93	214	+ 14·8
„	0·7802	2·402	7·80	5·36	224	+ 20·1
3. 3-Brom-*p*-oxybenzoësäuremethylester, $C_6H_3(OH)(Br)(CO_2CH_3) = C_7H_7BrO_3 = 231$.						
10·0	0·0805	0·240	0·81	0·45	231	+ 0·2
„	0·3705	1·080	3·71	2·05	237	+ 2·4
„	0·6355	1·740	6·36	3·52	252	+ 9·1
„	1·0240	2·605	10·24	5·67	271	+ 17·4
4. 3-Jod-*p*-oxybenzoësäuremethylester, $C_6H_3(OH)(J)(CO_2CH_3) = C_8H_7JO_3 = 278$.						
10·0	0·1091	0·252	1·09	0·50	299	+ 7·4
„	0·3037	0·704	3·04	1·40	298	+ 7·0
„	0·4140	0·949	4·14	1·91	301	+ 8·2
„	0·6543	1·439	6·54	3·01	314	+ 12·9

Die Kurven der drei Verbindungen liegen, wie man sieht, nahe beisammen, d. h. der Einfluss der verschiedenen Halogenatome ist ungefähr gleich, indem die Anomalie der Stammsubstanz, des *p*-Oxybenzoësäure-

methylesters, erheblich herabgemindert, aber nicht vollkommen aufgehoben wird. Auch in anderen Fällen haben sich nur verhältnismässig geringe Unterschiede in der kryoskopischen Wirksamkeit der drei Halogene feststellen lassen.

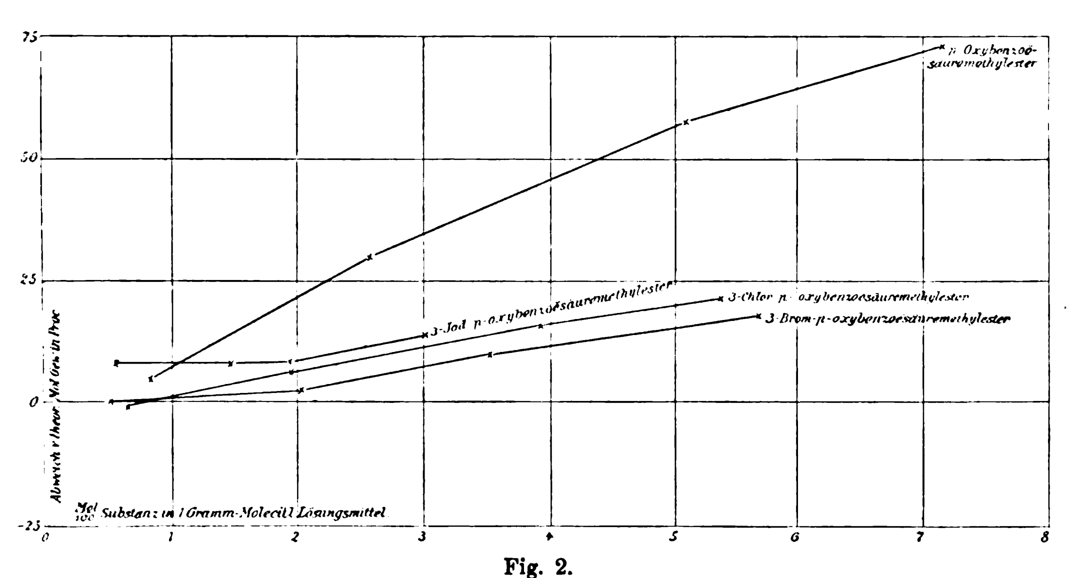


Fig. 2.

Halogenierte p-Oxybenzoësäureester in Naphtalin.

Bei der Ausarbeitung der Gattermannschen Aldehydsynthese[1]) wurde im hiesigen Laboratorium eine Reihe neuer aromatischer Oxyaldehyde dargestellt. Um die früher bei der kryoskopischen Untersuchung von Oxyaldehyden beobachteten Regelmässigkeiten an weiteren Beispielen auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, habe ich einige dieser Präparate, die ich Herrn L. Gattermann verdanke, kryoskopisch in Naphtalin untersuchen lassen. Ich habe bei dieser Gelegenheit die älteren Bestimmungen auf molekulare Konzentration umgerechnet und die zugehörigen Kurven konstruiert, da diese Art von Kurven die Gesetzmässigkeiten viel schärfer und richtiger hervortreten lässt als die ältere Form.

In die folgende Tabelle sind nur die kryoskopisch abnormen Meta- und Paraoxyaldehyde aufgenommen, die normalen Orthoverbindungen sind fortgelassen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1622; **31**, 1149, 1765.

Tabelle 4.

Oxyaldehyde.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
1. *m*-Oxybenzaldehyd, (OH, CHO) $= C_7H_6O_2 = 122$.						
20·0	0·0821	0·232	0·41	0·43	122	0·0
„	0·2005	0·517	1.00	1·05	134	+ 9·8
„	0·3122	0·762	1·56	1·64	141	+ 15·5
„	0·6271	1·371	3·14	3·29	158	+ 29·5
„	1·2065	2·266	6·03	6·33	184	+ 50·8
„	2·0600	3·223	10·30	10·81	221	+ 81·1
2. *p*-Oxybenzaldehyd, (OH, CHO) $= C_7H_6O_2 = 122$.						
20·0	0·0942	0·239	0·47	0·49	136	+ 11·4
„	0·1950	0·450	0·98	1·02	150	+ 22·9
„	0·5314	1·004	2·66	2·79	183	+ 50·0
„	1·3080	1·789	6·54	6·86	252	+ 106·5
„	2·4300	2·519	12·15	12·75	333	+ 172·9
3. *o*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd, (OH, CH_3, CHO) $= C_8H_8O_2 = 136$.						
20·0	0·0947	0·246	0·47	0·45	133	− 2·2
„	0·2041	0·479	1·02	0·96	147	+ 8·1
„	0·4129	0·847	2·06	1·94	168	+ 23·5
„	0·7063	1·279	3·53	3·32	191	+ 40·5
4. *m*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd, (OH, CH_3, CHO) $= C_8H_8O_2 = 136$.						
10·0	0·0958	0·430	0·96	0·90	154	+ 13·1
„	0·2730	0·982	2·73	2·57	192	+ 41·0
„	0·4862	1·495	4·86	4·58	224	+ 65·0
„	0·7173	1·941	7·17	6·75	255	+ 87·5

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten

5. *p*-Thymotinaldehyd, (OH, C_3H_7, CH_3, CHO) $= C_{11}H_{14}O_2 = 178$.

20·0	0·1312	0·238	0·66	0.47	190	+ 6·8
„	0·2970	0·504	1·49	1·07	203	+ 14·0
„	0·5076	0·821	2·54	1·83	213	+ 19·7
„	0·9984	1·478	4·99	3·59	233	+ 30·9
„	1·9846	2·561	9·92	7·14	267	+ 50·0

6. Vanillin, (OH, OCH_3, CHO) $= C_8H_8O_3 = 152$.

20·0	0·1176	0·267	0·59	0·50	147	− 3·3
„	0·2508	0·558	1·25	1·06	155	+ 2·0
„	0·5216	1·123	2·61	2·20	160	+ 5·3
„	1·1190	2·268	5·60	4·71	170	+ 11·9
„	2·0078	3·753	10·04	8·46	185	+ 21·7

Fig. 3.

Oxyaldehyde in Naphtalin.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol Subst. 100 auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gef. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
7. *p*-Oxy-*α*-naphtaldehyd, (OH, CHO) $= C_{11}H_8O_2 = 172$.						
10·0	0·0800	0·309	0·80	0·60	179	+ 3·9
„	0·1568	0·541	1·57	1·17	200	+ 16·2
„	0·2650	0·781	2·65	1·97	234	+ 36·1

Abgesehen von der Kurve des *p*-Oxy-*α*-naphtaldehyds, die etwas steiler ansteigt, als man vielleicht hätte erwarten sollen, entspricht das Kurvenbild in vorzüglicher Weise den allgemeinen Gesetzmässigkeiten. Der nicht substituierte *p*-Oxybenzaldehyd ist am stärksten abnorm, in weitem Abstand folgt die Metaverbindung. Durch eine zum Hydroxyl metaständige Methylgruppe wird die Anomalie des *p*-Oxybenzaldehyds unbedeutend abgeschwächt (*m*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd), etwas stärker durch ein orthoständiges Methyl (*o*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd), noch erheblicher durch eine orthoständige Propylgruppe (*p*-Thymotinaldehyd). Sehr kräftig wirkt endlich ein Methoxyl in Orthostellung zum Hydroxyl, denn im Vanillin ist die ursprüngliche Abweichung des *p*-Oxybenzaldehyds auf ein sehr bescheidenes Mass zurückgeführt.

Von zweiwertigen Phenolen liegen bis jetzt nur wenige Bestimmungen vor, da diese Verbindungen in Benzol, Naphtalin und ähnlichen Mitteln meist zu wenig löslich sind. Ich habe die älteren Bestimmungen an den Dioxybenzolen, mit Ausnahme des Hydrochinons, das sich in schmelzendem Naphtalin kaum löst, wiederholen lassen und zum Vergleich die Monomethyläther der drei Phenole kryoskopisch geprüft.

Tabelle 5.

Zweiwertige Phenole.

1. Brenzkatechin, (OH, OH) $= C_6H_6O_2 = 110$.						
10·0	0·1032	0·600	1·03	0·94	119	+ 7·8
„	0·3059	1·607	3·06	2·79	131	+ 19·4
„	0·5100	2·419	5·10	4·64	146	+ 32·2
„	0·7152	3·079	7·15	6·50	160	+ 45·6

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{Mol}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theor. Mol.-Gew. in Prozenten
2. **Resorcin**, $C_6H_4(OH)_2$ (1,3) $= C_6H_6O_2 = 110$.						
10·0	0·0998	0·575	0·99	0·91	120	+ 8·8
„	0·2999	1·457	2·99	2·73	142	+ 29·1
3. **Guajakol**, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ (1,2) $= C_7H_8O_2 = 124$.						
10·0	0·1081	0·626	1·08	0·87	119	− 3·9
„	0·2978	1·665	2·97	2·40	123	− 0·5
„	0·4929	2·697	4·92	3·98	126	+ 1·7
„	0·6666	3·655	6·66	5·38	126	+ 1·5
4. **Resorcinmonomethyläther**, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ (1,3) $= C_7H_8O_2 = 124$.						
10·0	0·0550	0·304	0·55	0·44	125	+ 0·7
„	0·2466	1·276	2·46	1·99	133	+ 7·5
„	0·4683	2·267	4·68	3·78	143	+ 14·9
„	0·6788	3·090	6·78	5·47	152	+ 22·2
5. **Hydrochinonmonomethyläther**, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ (1,4) $= C_7H_8O_2 = 124$.						
10·0	0·1082	0·590	1·08	0·87	127	+ 2·1
„	0·2053	1·089	2·05	1·66	130	+ 5·0
„	0·3097	1·485	3·09	2·47	144	+ 16·1

Fig. 4.

Zweiwertige Phenole in Naphtalin.

Brenzkatechin und Resorcin sind beide ziemlich abnorm. Durch einmalige Methylierung wird ersteres in ein orthosubstituiertes, letzteres in ein metasubstituiertes Phenol verwandelt, daher ist das Guajakol normal, der Resorcinmonomethyläther abnorm, jedoch weniger als seine Muttersubstanz, was für einen geringeren Einfluss der Methoxylgruppe im Vergleich zum Hydroxyl spricht.

---

3. Über Nitrosoverbindungen.

Nach Versuchen von **W. Bartsch.**

Zu den kryoskopisch abnormen Körpern gehören, wie ich bereits vor sechs Jahren zeigte[1]), auch die Nitrosoverbindungen der tertiären Amine vom Typus des Nitrosodimethylanilins, während sich echte Nitrosamine im Gegensatz dazu normal verhalten. Da ich damals von abnormen Nitrosokörpern ausser dem genannten nur noch das Nitrosodiäthylanilin untersuchen konnte, war es wünschenswert, weitere Nitrosoverbindungen zu prüfen, besonders um festzustellen, ob die Nitrosoderivate welche durch Umlagerung aus den echten Nitrosoverbindungen sekundärer aromatischer Amine entstehen, gleichfalls kryoskopische Anomalie zeigen. Da ich durch die Güte des Herrn O. Fischer in den Besitz einiger derartiger Präparate gelangte, habe ich nunmehr die folgenden ergänzenden Bestimmungen ausführen lassen.

Tabelle 6.

Nitrosoverbindungen in Naphtalin.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. $4\frac{\text{Mol}}{100}$
1. *p*-Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 = C_8H_{10}N_2O = 150$.							
20·1	0·2160	0·491	1·08	0·92	151	+ 0·7	+ 12
„	0·6322	1·299	3·15	2·68	167	+ 11·4	
„	0·0630	2·141	5·29	4·51	170	+ 13·6	
„	1·5915	2·945	7·57	6·46	177	+ 18·0	

---

[1]) Diese Zeitschr. 12, 715 ff. (1893).

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{Mol}{100}$ Subst. auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. $4\frac{Mol}{100}$
2. *p*-Nitrosodiäthylanilin, $C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{14}N_2O = 178$.							
20·3	0·3100	0·575	1·53	1·10	183	+ 2·9	+ 11
„	0·7500	1·346	3·70	2·66	189	+ 6·4	
„	1·3257	2·287	6·53	4·70	197	+ 10·7	
„	2·3139	3·536	11·40	8·20	222	+ 24·9	
3. *p*-Nitrosomonomethylanilin, $C_6H_4(NO)NHCH_3 = C_7H_8N_2O = 136$.							
20·0	0·2374	0·540	1·19	1·12	152	+ 11·5	+ 28
„	0·5630	1·190	2·82	2·65	163	+ 20·0	
„	0·9816	1·882	4·91	4·62	180	+ 32·3	
„	1·3754	2·412	6·88	6·47	197	+ 44·6	
4. *p*-Nitrosomonoäthylanilin, $C_6H_4(NO)NHC_2H_5 = C_8H_{10}N_2O = 150$.							
20·0	0·2477	0·536	1·24	1·06	159	+ 6·3	+ 23
„	0·6047	1·209	3·02	2·58	173	+ 15·0	
„	1·0599	1·926	5·29	4·52	190	+ 26·6	
„	1·5813	2·643	7·91	6·75	206	+ 37·6	
5. *p*-Nitrosodiphenylamin, $C_6H_4(NO)NH.C_6H_5 = C_{12}H_{10}N_2O = 198$.							
20·0	0·2506	0·425	1·25	0·81	203	+ 2·7	+ 17
„	0·6716	1·070	3·36	2·17	217	+ 9·3	
„	1·2537	1·847	6·27	4·05	234	+ 18·2	
„	1·9159	2·630	8·57	6·19	251	+ 26·9	
6. α-Nitroso-β-naphtylamin, $C_{10}H_6(NO)NH_2 = C_{10}H_8N_2O = 172$.							
20·0	0·1406	0·270	0·70	0·52	180	+ 4·4	+ 33
„	0·3596	0·640	1·80	1·34	194	+ 12·7	

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. $4\frac{\text{Mol}}{100}$
20·0	0·6492	1·088	3·25	2·42	206	+ 19·6	
„	1·0272	1·563	5·14	3·82	227	+ 31·8	

7. Nitrosobenzol (NO am Benzolring) $= C_6H_5NO = 107.$

20·0	0·1440	0·461	0·72	0·86	108	+ 0·7	+ 2
„	0·3722	1·189	1·86	2·23	108	+ 0·9	
„	0·5616	1·774	2·81	3·36	109	+ 1·8	
„	0·8886	2·769	4·44	5·32	111	+ 3·5	

8. Azoxybenzol, $C_6H_5-N-N(O)-C_6H_5 = C_{12}H_{10}N_2O = 198.$

20·2	0·2269	0·391	1·12	0·73	198	— 0·0	+ 1
„	0·6739	1·164	3·34	2·16	198	— 0·2	
„	1·2409	2·135	6·14	3·97	199	+ 0·2	
„	1·9589	3·284	9·69	6·27	204	+ 2·9	

Fig. 5.

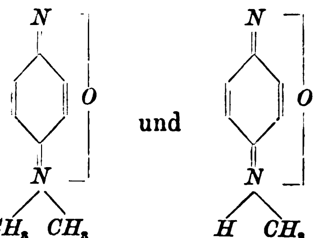
Nitrosoverbindungen in Naphtalin.

Wie zu vermuten war, haben sich die Paranitrosoderivate sekundärer Basen gleichfalls als kryoskopisch abnorm erwiesen, sogar in etwas höherem Grade als die der tertiären Basen [1]). Dass in diesen Verbindungen eine Nitrosogruppe am Benzolkern haftet, kann nicht der Grund dieser Erscheinung sein, da Nitrosobenzol völlig normal ist [2]). Bekanntlich sind für jene Nitrosoderivate Formeln mit chinoider Bindung

[1]) Die Kurve der α-Nitroso-β-naphtylamins ist nicht gezeichnet worden, da sie mit der des p-Nitrosomonomethylanilins zum Teil zusammenfällt.

[2]) Vergl. dazu Piloty, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 456.

der Stickstoffatome aufgestellt worden wie Bei Annahme dieser Formeln könnte man die kryoskopische Abnormität der Nitrosoderivate sekundärer Amine auf ihre sauere Imidogruppe zurückführen, denn diese Substanzen vermögen Alkalisalze zu bilden. Diese Verbindungen würden damit kryoskopisch in Parallele mit den Säureamiden zu setzen sein, deren Anomalie, wie ich kürzlich gezeigt habe, gleichfalls auf der Anwesenheit einer sauren Amido- oder Imidogruppe beruht. Auch die Auffassung dieser Substanzen als Oxime substituierter Chinonimide würde ihr kryoskopisches Verhalten erklärlich machen. Aber diese Erklärungen lassen sich nicht auf die kryoskopisch analogen Derivate der tertiären Amine übertragen, da diese keinen sauren Wasserstoff besitzen.



So muss man sich vor der Hand damit begnügen, die Thatsache, dass derartige Nitroverbindungen kryoskopisch abnorm sind, zu verzeichnen, und sie als besondere Klasse den Hydroxyl-, Amido- und Imidoverbindungen anreihen.

Bemerkt sei noch, dass das Azoxybenzol, für das in neuerer Zeit neben der Formel $C_6H_5-\underset{\diagdown O \diagup}{N-N}-C_6H_5$ auch das Schema $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{N}=N-C_6H_5$ in Betracht gezogen ist, sich nach den oben mitgeteilten Bestimmungen völlig normal verhält. Für benzolische Lösungen war dies bereits früher festgestellt worden[1]).

---

4. Kryoskopische Bestimmungen in Oxalsäuredimethylester.

Nach Versuchen von **M. Dohrn.**

Bei der in Heft (3) **30** dieser Zeitschrift mitgeteilten Untersuchung über die Konstitution der Säureamide wurde es als ein Übelstand empfunden, dass zahlreiche Amide, auf deren Prüfung Wert zu legen war: sich nicht in dem gewünschten Masse in Naphtalin lösten. Da Lachmann[2]) den Oxalsäuredimethylester als gutes Lösungsmittel für Säureamide empfiehlt, versuchte ich, ihn für meine Zwecke zu verwerten. Dazu musste zunächst der kryoskopische Charakter dieses Lösungsmittels festgestellt werden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 714. (1893).
[2]) Diese Zeitschr. **22**, 170. (1897).

Allerdings haben, ausser Lachmann, bereits Ampola und Rimatori[1]) einige kryoskopische Bestimmungen in Oxalsäuremethylester ausgeführt; aus diesen ergiebt sich jedoch nur, dass Alkohole und Säuren in diesem Mittel abnorme Depressionen liefern, während das Verhalten der Phenole aus den beiden untersuchten Beispielen nicht klar ersichtlich ist. Mit Säureamiden haben Ampola und Rimatori keine Versuche angestellt; Lachmann hat nur mit Oxamäthan gearbeitet, das sich als mässig abnorm erwies.

Herr Dohrn hat daher eine grössere Anzahl subtituierter Phenole und einige Säureamide in Oxalsäuredimethylester untersucht. In der folgenden Zusammenstellung sind die Kontrollversuche mit Substanzen, die auch in anderen Lösungsmitteln normal sind, weggelassen und nur die Bestimmungen solcher Verbindungen aufgeführt, die in Benzol, Naphtalin u. s. w. stark abnorm sind.

Die Depressionskonstante haben die oben genannten Forscher zu 53 berechnet; aus unseren Versuchen leitet sich der etwas kleinere Wert 50 ab, der bei der Berechnung der Bestimmungen benutzt wurde.

Tabelle 7.

Versuche in Oxalsäuredimethylester.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{Mol}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
p-Nitrophenol, $C_6H_4(OH)(NO_2)$ = $C_6H_5NO_3$ = 139.						
10·0	0·0958	0·306	0·95	0·69	157	+ 12·7
„	0·2939	0·957	2·93	2·11	154	+ 10·5
„	0·5824	1·903	5·82	4·19	153	+ 10·1
„	0·8800	2·887	8·80	6·33	152	+ 9·6
o-Cyanphenol, $C_6H_4(OH)(CN)$ = C_7H_5NO = 119.						
10·0	0·0990	0·415	0·99	0·83	119	+ 0·2
„	0·3004	1·167	3·00	2·52	129	+ 8·1
„	0·6030	2·266	6·03	5·06	133	+ 11·8
„	0·9098	3·292	9.09	7·65	138	+ 16·1

[1]) R. Accad. dei Lincei Rendic. (5a) **5**, II, 404.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol Subst. 100 auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
		p-Cyanphenol, $C_6H_4(OH)(CN)$ = C_7H_5NO = 119.				
10·0	0·0984	0·389	0·98	0·83	127	+ 6·3
„	0·2952	1·126	2·95	2·48	131	+ 10·2
„	0·5883	2·162	5·88	4·94	136	+ 14·4
„	0·8873	3·196	8·87	7·46	139	+ 16·6
		p-Oxybenzaldehyd, $C_6H_4(OH)(CHO)$ = $C_7H_6O_2$ = 122.				
10·0	0·0983	0·352	0·98	0·81	140	+ 14·5
„	0·2972	1·019	2·97	2·44	146	+ 19·6
„	0·5926	1·960	5·92	4·86	151	+ 23·9
„	0·8980	2·873	8·98	7 36	156	+ 28·0
		p-Oxybenzoësäuremethylester, $C_6H_4(OH)(CO_2CH_3)$ = $C_8H_8O_3$ = 152.				
10·0	0·1011	0·339	1·01	0·66	149	— 1·9
„	0·3019	0·997	3·01	1·99	152	— 0·4
„	0·6017	1·877	6·01	3·96	160	+ 5·4
„	0·9021	2·707	9·02	5·93	167	+ 9·6
		Formanilid, $C_6H_5(NH.CHO)$ = C_7H_7NO = 121.				
10·0	0·0963	0·349	0·96	0·80	138	+ 14·0
„	0·2887	1·051	2·88	2·39	137	+ 13·1
„	0·5737	1·960	5·73	4·74	146	+ 21·0
„	0·8652	2·838	8·65	7·15	152	+ 26·0
		Acetanilid, $C_6H_5(NH.COCH_3)$ C_8H_9NO = 135.				
10·0	0·1000	0·302	1·00	0·74	166	+ 22·7
„	0·2977	0·905	2·97	2·21	165	+ 21·9
„	0·5881	1·711	5·88	4·36	172	+ 27·4
„	0·8937	2·428	8·93	6·62	184	+ 36·3

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
		Benzanilid, $NH.COC_6H_5$ (Benzolring) $= C_{13}H_{11}NO = 197$.				
10·0	0·1059	0·233	1·05	0·54	227	+ 15·3
„	0·3110	0·688	3·11	1·58	226	+ 14·8

Fig. 6.

Phenole und Säureamide in Oxalsäuredimethylester.

Die Figur lässt erkennen, dass der Oxalsäuredimethylester zwar zu den anomalisierenden Lösungsmitteln gehört, aber zu den schwächsten. Hervorragend kryoskopisch abnorme Körper, wie *p*-Oxybenzaldehyd und *p*-Cyanphenol, liefern in diesem Mittel nur schwach ansteigende Kurven, andere, wie das *p*-Nitrophenol, erscheinen in ihm normal. Bei den Säureamiden ist die Anomalie verhältnismässig besser ausgeprägt, wie besonders die Kurve des Acetanilids zeigt, doch sind auch bei diesen Körpern die Abweichungen zu gering, als dass man aus dem Verlauf der Kurven verschiedener Substanzen bestimmte Schlüsse ziehen könnte.

Von der Verwertung des Oxalsäuredimethylesters für Konstitutionsbestimmungen musste daher abgesehen werden.

---

5. Über p-Azoxyanisol als kryoskopisches Lösungsmittel.

Nach Versuchen von **H. M. Smith.**

In seinen „Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten" hat R. Schenck[1]) das *p*-Azoxyanisol als Lösungsmittel für kryoskopische

[1]) Habilitationsschrift Marburg 1897; diese Zeitschr. 25, 337 (1898); **27**, 167 (1898); **28**, 280 (1899).

Bestimmungen empfohlen. Das *p*-Azoxyanisol gehört zu jenen interessanten festen Körpern, die sich bei höherer Temperatur zunächst in eine trübe Flüssigkeit verwandeln, die nach den Untersuchungen von O. Lehmann[1]) aus flüssigen Krystallen besteht. Erhitzt man weiter, so wird bei einer bestimmten Temperatur die trübe Flüssigkeit klar, indem die anisotrope Phase in die isotrope übergeht. Dieser Umwandlungspunkt wird nach den Versuchen von Schenck durch gelöste Substanz in gleicher Weise herabgedrückt wie der Schmelzpunkt eines gewöhnlichen festen Körpers; man kann also, wenn die Depressionskonstante bekannt ist, aus der beobachteten Erniedrigung des Umwandlungspunktes und dem Prozentgehalt der Lösung in üblicher Weise das Molekulargewicht der gelösten Substanz ermitteln.

Für die Depressionskonstante hat nun Schenck im Mittel den Wert $K = 764$ (750) gefunden und weist darauf hin, dass sich wegen dieser im Verhältnis zu anderen ausserordentlich grossen Konstante die Anwendung des Körpers in der Kryoskopie empfehlen dürfte.

Um die Verwendbarkeit dieses Lösungsmittels für kryoskopische Zwecke aus eigener Erfahrung beurteilen zu können, habe ich gemeinsam mit Herrn Smith einige Bestimmungen in diesem Mittel angestellt. Das nach der Vorschrift von Gattermann und Ritschke[2]) bereitete Produkt schmolz konstant bei 117°, sein Umwandlungspunkt lag bei 134·5°. Die Ausführung der Bestimmungen geschah nach den Schenckschen Angaben; die Temperaturen wurden bis auf halbe Zehntelgrade abgelesen.

Zunächst war es wünschenswert, die Depressionskonstante erneut zu bestimmen. Die Werte, welche Schenck aus Bestimmungen mit Oxalsäurediäthylester, Phtalsäurediäthylester, Thymol, Carvacrol und Carvol berechnete, liegen nämlich zwischen den Grenzen $K = 734$ und $K = 813$, schwanken also sehr erheblich, so dass der aus ihnen abgeleitete Mittelwert $K = 764$ unsicher erscheint[3]). Dazu kommt noch, dass, wie Schenck angiebt, andere Substanzen noch wesentlich niedrigere Werte für die Konstante lieferten, z. B. Salicylsäuremethylester den Wert $K = 612$.

In der folgenden Tabelle sind die von Herrn Smith zur Feststellung der Konstanten ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 462 (1889); **5**, 427 (1890).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1738.

[3]) Aus anderen Versuchen, deren Resultate besser übereinstimmen, leitet Schenck die wenig niedrigere Zahl $K = 750$ ab.

Tabelle 8.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	K
		1. Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.		
8·0	0·0506	2·65	0·63	536
"	0·1054	6·05	1·32	588
"	0·1633	8·85	2·04	555
				Mittel 560
8·0	0·0409	1·95	0·51	488
"	0·0992	5·10	1·24	527
"	0·1863	9·85	2·33	541
				Mittel 519
		2. Thymol, $C_{10}H_{14}O = 150$.		
8·0	0·0406	2·30	0·51	680
"	0·0684	3·80	0·86	667
"	0·1069	6·00	1·34	674
				Mittel 674
		3. *p*-Toluidin, $C_7H_9N = 107$.		
8·0	0·0555	3·45	0·69	532
"	0·0763	4·40	0·95	494
"	0·0978	5·40	1·22	473
"	0·1245	6·65	1·56	457
				Mittel 489
		4. Phenetol, $C_9H_{10}O = 122$.		
8·0	0·0184	0·90	0·23	477
"	0·0606	3·00	0·76	483
"	0·0846	4·25	1·06	490
"	0·1076	5·25	1·35	476
				Mittel 482
		5. Benzil, $C_{14}H_{10}O_2 = 210$.		
8·0	0·0444	2·40	0·56	908
"	0·0999	5·20	1·25	874
"	0·1381	7·15	1·73	870
				Mitlel 884
8·0	0·0505	2·45	0·63	815
"	0·1020	5·05	1·28	832
"	0·1964	10·00	2·46	855
				Mittel 834

Die gefundenen Werte von K sind ebenso schwankend, wie die Schenckschen, dabei aber mit Ausnahme der mit Benzil erhaltenen wesentlich niedriger. Sieht man von den Bestimmungen mit Benzil ab, so ergiebt sich als Hauptmittel $K = 545$.

Um diesen Wert zu prüfen und gleichzeitig festzustellen, wie sich kryoskopisch abnorme Substanzen in *p*-Azoxyanisol verhalten, wurden

die folgenden Bestimmungen ausgeführt; der Salicylsäuremethylester diente als normale Vergleichssubstanz.

Tabelle 9.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew. für $K = 545$	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Gefundenes Mol.-Gew. für $K = 764$
1. Salicylsäuremethylester, $C_8H_8O_3$ = 152.							
8·0	0·0604	2·60	0·755	0·50	158	+ 4·1	222
„	0·2276	11·65	2·845	1·87	133	— 12·4	187
„	0·4216	18·90	5·270	3·47	152	± 0·0	213
8·0	0·0500	2·40	0·625	0·41	142	— 6·6	199
„	0·0798	3·70	0·998	0·66	147	— 3·3	206
„	0·1134	5·20	1·418	0·93	149	— 2·3	208
„	0·1404	6·40	1·755	1·15	149	— 1·7	209
2. *p*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_8H_8O_3$ = 152.							
8·0	0·0400	1·80	0·500	0·33	151	— 0·4	212
„	0·0686	3·10	0·858	0·56	151	— 0·8	211
„	0·1132	5·20	1·415	0·93	148	— 2·4	208
3. *p*-Nitrophenol, $C_6H_5NO_3$ = 139.							
8·0	0·0329	1·65	0·411	0·30	136	— 2·3	190
„	0·0593	2·95	0·741	0·53	137	— 1·5	192
„	0·0874	4·40	1·093	0·79	135	— 2·7	190
„	0·1151	5·70	1·439	1·04	138	— 1·0	193
4. *p*-Oxybenzaldehyd, $C_7H_6O_2$ = 122.							
8·0	0·0275	1·50	0·344	0·28	125	+ 2·3	175
„	0·0552	3·00	0·690	0·57	125	+ 2·8	176
„	0·0798	4·40	0·998	0·82	124	+ 1·3	173

Die Tabelle zeigt erstens, dass das *p*-Azoxyanisol anscheinend zu den nicht anomalisierenden Lösungsmitteln gehört, da Substanzen, wie *p*-Oxybenzaldehyd und *p*-Oxybenzoësäuremethylester sich in ihm normal zu verhalten scheinen. Allerdings müssten, um den kryoskopischen Charakter des *p*-Azoxyanisols sicher festzustellen, Bestimmungen in höheren Konzentrationen und vor allen Dingen mit Säuren ausgeführt werden.

Zweitens erkennt man, dass der aus unseren Bestimmungen abgeleitete Wert der Depressionskonstanten sich bei den untersuchten vier Substanzen als sehr brauchbar erwiesen hat, denn die mit Hilfe dieses Wertes berechneten Molekulargewichte stimmen mit Ausnahme einer Bestimmung vortrefflich mit den theoretischen Werten überein, während der Schencksche Wert bei diesen Substanzen durchweg beträchtlich zu hohe Molekulargewichtswerte liefert.

Es soll damit nicht gesagt sein, dass der von uns gefundene Wert der Depressionskonstanten in allen Fällen den Vorzug vor dem Schenckschen verdient, denn beispielsweise liefert bei den Bestimmungen mit Benzil umgekehrt die Schenck'sche Zahl befriedigendere Molekulargewichtswerte. Scheint es nach diesen Beobachtungen, als ob die Natur der gelösten Substanz einen vorläufig noch nicht zu übersehenden Einfluss auf die Bestimmung der Konstanten ausübt, so hängt offenbar auch viel von der Ausführung der Beobachtungen ab. Aus Bestimmungen mit Thymol leitet nämlich Schenck den Wert $K = 756$ ab, während uns derselbe Körper die Zahl 674 lieferte; bei Salicylsäuremethylester findet er $K = 612$, während unsere beiden Versuchsreihen mit diesem Stoff zu den Werten 560 und 565 führen. Unterschiede in der Konzentration der untersuchten Lösungen können dabei keine Rolle spielen, vielmehr werden diese Differenzen in erster Linie wohl auf eine verschiedenartige Bestimmung der Umwandlungstemperatur zurückzuführen sein, denn da der Punkt, bei dem die allmählich eintretende Trübung der Flüssigkeit eben bestehen bleibt, nicht mit voller Schärfe festzustellen ist, so bleibt dem subjektiven Ermessen des Beobachters ein viel grösserer Spielraum als bei der Bestimmung von Erstarrungspunkten, bei denen das Thermometer sich viel fester einzustellen pflegt.

Bevor daher das *p*-Azoxyanisol in der Laboratoriumspraxis als kryoskopisches Lösungsmittel Verwendung finden kann, ist es nötig, diese Unsicherheiten zu beseitigen. Vor allen Dingen muss durch Untersuchung einer grösseren Anzahl von Substanzen, die den verschiedensten Körperklassen angehören, festgestellt werden, welches der wahre Wert der Depressionskonstanten ist, oder in welcher Weise sich dieser Wert mit der chemischen Natur der gelösten Substanz ändert. Diese Arbeit würde ein praktisches Interesse haben, denn wenn sie zu einem befriedigenden Resultate führte, würde in der That das *p*-Azoxyanisol nach dem Vorgang von Schenck für kryoskopische Bestimmungen sehr zu empfehlen sein. Wie die mitgeteilten Versuche zeigen, könnte man dann mit 10—20 mg Substanz genaue Molekulargewichtsbestimmungen ausführen, was für schwer lösliche oder sehr kostbare Substanzen von Wert wäre. Andererseits kann man bei diesem Lösungsmittel auch mit Leichtigkeit Depressionen von 20° und darüber hervorrufen und aus ihnen richtige Molekulargewichtswerte ableiten, ohne ein feines Thermometer zu besitzen, da bei diesen starken Depressionen kleine Versuchsfehler das Resultat nicht störend beeinflussen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen in Systemen von einem Alkalisalz, Wasser und Alkohol.

Von

B. R. de Bruyn.

(Mit 15 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Bei Systemen dreier Komponenten A, B und C, wobei zwei flüssige Phasen auftreten, kann man die folgenden Fälle unterscheiden:

1. In jedem der drei binären Systeme $A - B$, $A - C$ und $B - C$ kann eine Trennung in zwei Schichten stattfinden.

2. Es treten in zwei der binären Systeme zwei flüssige Phasen auf, im dritten jedoch nicht, wenigstens insofern es stabile Zustände betrifft.

3. Nur in einem der binären Systeme können zwei flüssige Phasen auftreten, in den beiden anderen Systemen ist dies nicht möglich, wenigstens nicht im stabilen Zustande.

4. In keinem der drei binären Systeme treten im stabilen Zustande zwei flüssige Phasen auf.

Beispiele der ersten drei Fälle hatte Schreinemakers[1]) untersucht; der Zweck dieser Arbeit war, einige dem vierten Falle angehörende Systeme näher zu untersuchen und womöglich das Auftreten von zwei flüssigen Phasen im weniger stabilen Zustande zu studieren.

Raymundus Lullus (1235—1315) erwähnt schon, dass Pottasche in verdünntem Weingeiste eine Trennung in zwei Schichten verursacht; später beobachtete man dieselbe Erscheinung auch bei vielen anderen Salzen. So entdeckten Brandes[2]) und Schiff[3]) beide, dass auch Mangansulfat das Auftreten zweier flüssigen Phasen verursachen kann; Traube und Neuberg[4]) erhielten zwei Schichten mit Kali, Natron, Natriumphosphat, Kalium- und Natriumkarbonat, Ammonium-, Natrium-,

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 417 (1897); **25**, 543; **26**, 237; **27**, 95 (1898).

[2]) Pogg. Ann. **20**, 586 (1830).

[3]) Lieb. Ann. **118**, 362 (1861).

[4]) Diese Zeitschr. **1**, 509 (1887).

Magnesium-, Zinksulfat und Alaun. Linebarger[1]) untersuchte die Schichtenbildung in Gemischen von Wasser und Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol oder Aceton. Für 70 Stoffe untersuchte er, ob sie in diesen Gemischen zwei flüssige Schichten erzeugten. In den Fällen, wo Linebarger keine Schichtenbildung beobachtete, ist nur bewiesen, dass zwei flüssige Phasen nicht auftreten können bei den Konzentrationen, womit, und den Temperaturen, wobei er arbeitete. Dass bei anderen Temperaturen und Konzentrationen Schichtenbildung auftritt, bleibt immer möglich, wie Snell[2]) kürzlich zeigte für Wasser und Äthylalkohol mit Kaliumnitrat.

Auch bleibt noch die Frage bestehen, inwiefern die von Linebarger erhaltenen Schichten sich im stabilen Zustande befanden. So erwähnt Frankenheim[3]), dass Alkohol in gesättigter Aluminiumsulfatlösung Tropfen entstehen lässt, welche sich später in Oktaeder verwandeln. Dieselbe Erscheinung beobachtete er auch bei den Lösungen von Chlorammonium, Natrium-, Mangan-, Magnesiumsulfat und Magnesiumchromat. Im System: Wasser, Äthylalkohol, Natriumsulfat habe ich diese Erscheinung näher untersucht.

Ausser bei den oben genannten Stoffen beobachtete ich die Schichtenbildung in verdünntem Äthylalkohol auch bei Ferro-, Kobalt- und Nickelsulfat.

Über die zwei flüssigen Phasen in diesen Systemen Salz, Wasser, Alkohol sind auch einige quantitative Untersuchungen ausgeführt worden. Aber in Ermangelung eines theoretischen Leitfadens genügen diese nicht, um ein gutes Bild der Erscheinungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen zu entwerfen. Zur Ergänzung meiner Bestimmungen können sie aber ausgezeichnet verwendet werden.

Den erwünschten theoretischen Leitfaden besitzen wir heute in Schreinemakers Abhandlungen über Gleichgewichte in Systemen von drei Komponenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können[4]). Mit Hilfe dieses Leitfadens gelang es mir, ein Bild der Gleichgewichte in den untersuchten Systemen zu erhalten.

Erstens untersuchte ich das System:

Ammoniumsulfat, Äthylalkohol, Wasser,

worüber schon ziemlich ausführliche quantitative Untersuchungen bestanden. Auch ist die Form der Isothermen hier einfacher, weil das Salz keine Hydrate bildet.

[1]) Americ. Chem. Journ. 14, 380 (1892).

[2]) Journ. of phys. Chem. 2, 457 (1898). [3]) Pogg. Ann. 111, 1 (1860).

[4]) Diese Zeitschr. 22, 93. 515 (1897); 25, 305 (1898).

Auch untersuchte ich die Systeme:

Kaliumkarbonat, Methylalkohol, Wasser,

Kaliumkarbonat, Äthylalkohol, Wasser,

wodurch man das Verhalten dieser beiden Alkohole bei der Schichtenbildung durch Salze kann vergleichen.

Zum Schlusse studierte ich das Auftreten zweier flüssigen Phasen in weniger stabilem Zustande beim Systeme:

Natriumsulfat, Äthylalkohol, Wasser.

In keinem der binären Systeme Wasser-Alkohol, Wasser-Salz oder Alkohol-Salz treten zwei flüssige Phasen auf, wenigstens unter 70° nicht im stabilen Zustande. Diese Systeme kann man daher als Beispiele des vierten Falles betrachten. Freilich ist, bevor meine Untersuchung beendet war, ein Beispiel dieses Falles schon gegeben in der Abhandlung Snell's[1]) über Chlorkalium, Wasser und Aceton. Seine Untersuchungsmethode unterscheidet sich von der meinigen dadurch, dass er die Zusammensetzung konjugierter flüssiger Phasen nicht unmittelbar bestimmte.

II. Analyse der Flüssigkeiten.

1. Äthylalkohol. Das Destillat einer bekannten Menge der Flüssigkeit wurde gewogen und das spezifische Gewicht desselben mittels eines Pyknometers bestimmt. Hieraus wurde der Gehalt an Alkohol abgeleitet mit Hilfe der von Hehner berechneten Tabelle[2]). Um Alkoholverlusten vorzubeugen, wurde die zu analysierende Flüssigkeit in einen schon Wasser enthaltenden Destillierkolben übergepresst und in diesem Kolben gewogen. Falls die Flüssigkeit Ammoniumsulfat enthielt, wurde dem Wasser etwas Weinsäure zugesetzt[3]).

---

[1]) Journal of phys. Chem. 2, 457 (1898).

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 485 (1880).

[3]) Zwei Probeanalysen gaben die folgenden Resultate:

1. Ausgegangen von 115·56 g Alkohollösung von spezif. Gew. 0·9782[7], d. i. 14·57%,
also 16·84 g Alkohol.
Erhalten 186·21 g Destillat „ „ „ 0·9854[6], „ 9·03%,
also 16·81 g Alkohol.

2. Mit dem Wasser in den Kolben gebracht: 20 g Ammoniumsulfat und
0·8 g Weinsäure,
Ausgegangen von 203·48 g Alkohollösung von spezif. Gew. 0·9796[5], d. i. 13·42%,
also 27·31 g Alkohol.
Erhalten 223·80 g Alkohollösung „ „ „ 0·9812[5], d. i. 12·19%,
also 27·28 g Alkohol.

2. Methylalkohol. Dieser wurde bestimmt wie der Äthylalkohol mit Gebrauch der Tabelle von Dittmar und Fawsitt[1]).

3. Ammoniumsulfat. Aus einigen Grammen der Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Kalilauge das Ammoniak abdestilliert und in titrierte Schwefelsäure aufgefangen. Nach Übersättigung mit titrierter Natronlauge wurde mit Schwefelsaure zurücktitriert. (Indikator Lackmus.)

4. Kaliumkarbonat. Bei einem Teile der Bestimmungen wurde mit Schwefelsäure titriert. (Indikator Methylorange.) Bei den übrigen Bestimmungen wurde die Flüssigkeit abgedampft, der geglühte Rückstand gewogen und die Glühung und Wägung wiederholt, bis das Gewicht sich nicht mehr änderte.

5. Natriumsulfat. Die Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand geglüht und gewogen.

6. Wasser wurde aus der Gewichtsdifferenz berechnet nach Bestimmung des Alkohols und Salzes.

Die Zusammensetzung einer Phase ist im Folgenden immer in Gewichtsprozenten angegeben; die Zahlen anderer Beobachter sind, wo nötig, auf Gewichtsprozente umgerechnet. Weil bei meinen Bestimmungen die Zehntelprozente nicht mehr mit Sicherheit bekannt sind, habe ich die Ergebnisse meiner Analysen nur mit einer Dezimale mitgeteilt. Auch die Zahlen anderer Beobachter habe ich immer nur mit einer Dezimale in die Tabellen aufgenommen, weil man in den meisten Fällen auch diesen Bestimmungen keine grössere Genauigkeit zusprechen kann.

III. Das System: Ammoniumsulfat, Äthylalkohol, Wasser.

1. Frühere Untersuchungen.

J. Traube und Neuberg[2]) erhielten eine Anzahl konjugierter flüssiger Phasen durch Hinzufügung von Alkohol zu einer Ammoniumsulfatlösung bei bestimmter Temperatur. Die gebildeten Schichten wurden analysiert.

Bodländer[3]) bestimmte die Zusammensetzung einer Anzahl von Lösungen, welche entweder nur mit festem Ammoniumsulfat oder mit diesem Salze und mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte waren.

---

[1]) Trans. Roy. Soc. of Edinburgh **33**, 509 (1888). — Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 82 (1890).

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 509 (1887).

[3]) Diese Zeitschr. **7**, 308 (1891).

Lineberger[1]) liess bei 20° zu 1 ccm einer Ammoniumsulfatlösung von bekannter Konzentration aus zwei Büretten abwechselnd Wasser und Alkohol zufliessen; so dass jedesmal durch Hinzufügung des Alkohols die Flüssigkeit gerade anfing sich zu trüben. Aus diesen Versuchen folgte also die Zusammensetzung einer Reihe von Lösungen, die bei 20° mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewicht sein können.

Die Zahlen, welche den Beobachtungen von Traube und Neuberg, Bodländer oder Linebarger entnommen sind, werde ich im folgenden mit *T*, *B* oder *L* andeuten[2]).

2. Die Formen der Isothermen.

Stellt man die Zusammensetzung eines Komplexes der drei Komponenten in bekannter Weise in einem Dreiecke dar, so ist die allge-

---

[1]) Americ. Chem. Journ. **14**, 380 (1892).

[2]) Auch die folgenden Untersuchungen haben beigetragen zur Kenntnis der Gleichgewichte im Systeme: Ammoniumsulfat, Äthylalkohol, Wasser.

Binäres System: Äthylalkohol, Wasser.
Gefrierpunkte von wässerigem Alkohol.
Guthrie, Phil. Mag. [4] **49**, 266 (1875).
Raoult, Ann. de chim. et de phys. (5) **20**, 217 (1880).
Pickering, Journ. Chem. Soc. **63**, 998 (1893).
Pictet, Compt. rend. **119**, 678 (1894).

Die sich ausscheidende feste Phase ist reines Eis:
Barendrecht, Diese Zeitschr. **20**, 234 (1896).

Gefrierpunkt des starken Alkohols:
Wroblewski und Olszewski, Monatshefte **4**, 338 (1883).

Binäres System: Ammoniumsulfat, Wasser.
Löslichkeit des Ammoniumsulfats.
Alluard, Compt. rend. **59**, 500 (1864).
Mulder, Scheik. Verhand. en Onderz. (III) **3**, 58 (1864).
v. Hauer, Sitzungsber. der Akad. Wien (II) **53**, 231 (1866).

Gefrierpunkte von Ammoniumsulfatlösungen:
de Coppet, Ann. de chim. et de phys. (4) **25**, 502 (1872).

Kryohydratischer Punkt:
de Coppet, Diese Zeitschr. **22**, 239 (1897).
Guthrie, Phil. Mag. [4] **49**, 1 (1875).
Mazzotto, Rendic. del R. Istituto Lombardo (2) **23** (1890).

Schmelzpunkt des Ammoniumsulfats:
Smith, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, Ref. 268 (1892).

Ternäres System: Ammoniumsulfat, Äthylalkohol, Wasser.
Löslichkeit des Salzes in verdünntem Alkohol:
Anthon, Journ. f. prakt. Chem. **14**, 125 (1838).
Pohl, Journ. f. prakt. Chem. **56**, 219 (1852).



meine Gestalt der Isothermen oberhalb $\pm 8^0$, wie in Fig. 1 schematisch gezeichnet ist. Die Ecken, die sich beziehen auf 100 % Wasser, 100 % Alkohol und 100 % Salz, sind mit *W*, *A* und *Z* bezeichnet. Die Kurven *RO* und *BQ* entsprechen den Lösungen, die mit dem festen Salze im Gleichgewichte sind; eine Lösung des Teils *OP* der Binodalkurve ist im Gleichgewichte mit einer Lösung des Teils *BP* derselben Kurve.

Ich werde es unterlassen, diese Isothermen näher zu besprechen, weil Schreinemakers dies schon gethan hat[1]). Um aber die Lage der Kurven, die in der Figur nur schematisch gezeichnet ist, genauer anzugeben, teile ich die bei 15° gefundenen Zahlen mit. Für meine Bestimmungen brachte ich die drei Komponenten in solchen Mengen zusammen, dass die erwünschten zwei oder drei Phasen entstanden. Diesen Komplex schüttelte ich während einer Stunde oder länger in einem Wasserbade von 15° und analysierte dann die gebildeten Flüssigkeiten.

In der Tabelle 1 findet man die Zusammensetzung der Lösungen, die bei 15° mit dem festen Ammoniumsulfat im Gleichgewicht sind. In den ersten drei Spalten ist angegeben, wie viel Prozent Wasser, Alkohol und Salz die Flüssigkeiten enthalten. In der vierten Spalte findet man, welcher Teil der Gesamtmenge Alkohol + Wasser von Alkohol gebildet wird, und in der fünften Spalte, wie viel Salz 100 Teile dieses verdünnten Alkohols bei 15° lösen werden.

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 15° mit festem Ammoniumsulfat im Gleichgewicht sind.

		% *W*	% *A*	% *S*	Gehalt des Alkohols	100 g verdünnter Alkohol lösen g Salz
Kurve *RO* (Fig. 1)	Punkt *R*	57·4	0·0	42·6 (B)	0·0	74·2
		58·0	7·5	34·5 (B)	11·5	52·7
	Punkt *O*	57·9	9·4	32·7 (B)	14·0	48·6
Kurve *BQ* (Fig. 1)	Punkt *B*	50·4	44·0	5·6 (B)	46·6	5·9
		48·3	46·9	4·8 (B)	49·2	5·0
		40·4	57·9	1·7 (B)	58·9	1·7
		28·1	71·6	0·3 (B)	71·8	0·3
		21·5	78·4	0·1 (B)	78·5	0·1
		6·7	93·3	0·0 (B)	93·3	0·0

Die dem Punkte *Q* entsprechende Lösung ist in der Tabelle nicht erwähnt. Weil Bodländer in Alkohol von 93·3 % schon kein Salz

[1]) Diese Zeitschr. **23**. 649 (1897).

mehr fand, wird das Ammoniumsulfat wohl praktisch unlöslich in absolutem Alkohol sein. Der Punkt Q wird also in der unmittelbaren Nähe von A liegen. Die Zusammensetzung der Lösungen, die je zwei und zwei bei 15° im Gleichgewicht sind, wird von der Tabelle 2 angegeben. Hier und in den folgenden Tabellen sind zwei nebeneinander verzeichnete Lösungen „konjugiert".

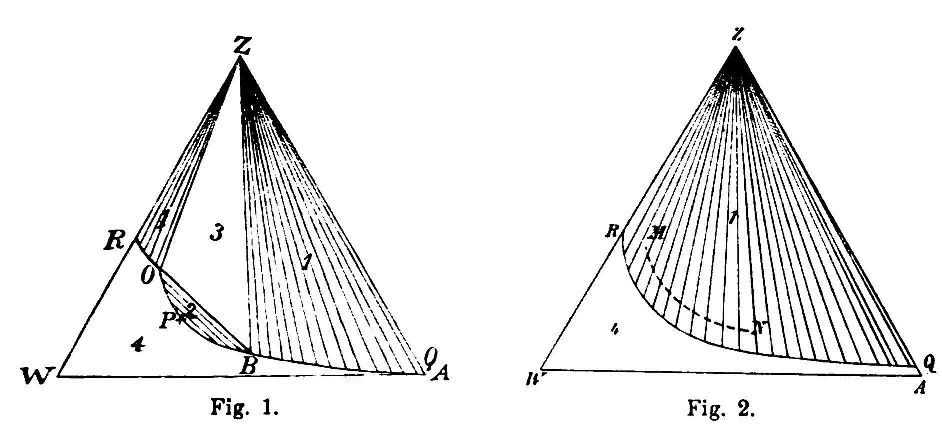


Fig. 1. Fig. 2.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen bei 15°.

	Obere Schicht (Ast BP)			Untere Schicht (Ast OP)			
	% W	% A	% S	% W	% A	% S	
Punkt B	50·4	44·0	5·6 (B)	57·9	9·4	32·7 (B)	Punkt O
	57·8	29·5	12·7	60·5	15·6	23·9	
	59·3	24·4	16·3	60·2	19·5	20·3	
	59·0	24·1	16·9	59·6	20·1	20·3	

Bei Temperaturerniedrigung nähern sich die Punkte O und B je länger je mehr und fallen bei $\pm 8°$ zusammen. Unterhalb dieser Temperatur besteht die Isotherme nur aus einer Kurve RQ, welche die Lösungen angiebt, die mit dem festen Salze im Gleichgewichte sind (Fig. 2). Bei 6·5° habe ich einige dieser Lösungen analysiert; die erhaltenen Zahlen findet man in der Tabelle 3.

Die Löslichkeit des Ammoniumsulfats in reinem Wasser ist den Bestimmungen Alluards und Mulders entnommen. Q wird auch hier in der unmittelbaren Nähe von A liegen.

Aus den zitierten theoretischen Abhandlungen von Schreinemakers geht hervor, dass die Binodalkurve in den Punkten O und B (Fig. 1) nicht endet, sondern dass sie sich auch jenseits dieser Punkte fortsetzt. Diese Teile der Kurve entsprechen weniger stabilen Lösungen,

Tabelle 3.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 6·5° mit festem Ammoniumsulfat im Gleichgewicht sind.

		% W	% A	% S	Gehalt des Alkohols	100 g verdünnter Alkohol lösen g Salz
Kurve RQ (Fig. 2)	Punkt R	58·0	0·0	42·0	0·0	72·4
		58·7	4·5	36·8	7·1	58·2
		60·4	10·6	29·0	15·0	40·8
		60·3	10·9	28·8	15·3	40·5
		60·2	20·0	19·8	25·0	24·6
		59·7	24·5	15·8	29·1	18·8
		50·0	46·7	3·3	48·3	3·4

die zwar je zwei und zwei konjugiert sind, aber übersättigt in Bezug auf Ammoniumsulfat. In den Isothermen des Typus von Fig. 2 liegt die Binodalkurve ganz innerhalb des Sektors ZRQ. Alle Lösungen dieser Kurve sind hier übersättigt in Bezug auf Ammoniumsulfat. Über dergleichen weniger stabilen flüssigen Phasen im Systeme Na_2SO_4, C_2H_5OH, H_2O sehe man Seite 101 und 103. Im System $(NH_4)_2SO_4$, C_2H_5OH, H_2O habe ich diese weniger stabilen Phasen wohl öfters beobachtet, aber dieselben nicht näher untersucht.

3. Die Quadrupelkurven.

Die Punkte O und B der Fig. 1 entsprechen den beiden konjugierten Lösungen, die ausser miteinander auch mit dem festen Salze im Gleichgewicht sind. Die Zusammensetzung dieser zwei Lösungen habe ich bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Bestimmungen geschahen unter Atmosphärendruck; die Zusammensetzung der Lösungen unter eigenem Dampfdruck wird aber praktisch dieselbe sein. Aus diesen Bestimmungen lernt man also den Verlauf der Quadrupelkurve $Z + L_A + L_W + D$. Hier und im Folgenden deutet L_A die Schicht an, welche mehr Alkohol, L_W die Schicht, welche mehr Wasser enthält. Z giebt das feste Salz, D den Dampf an. Die Tabelle 4 enthält die Zusammensetzung der Lösungen O und B (Seite 71).

Diese Zahlen sind graphisch dargestellt in Figg. 3 und 4. Als Abscisse ist in beiden Figuren die Temperatur aufgetragen, als Ordinate in Fig. 3 der Alkohol-, in Fig. 4 der Salzgehalt. In beiden Figuren kann man durch die erhaltenen Punkte eine kontinuierlich verlaufende Kurve ziehen, die bei + 8° ein Minimum zeigt. Aus den Figg. 3 und 4 sieht man, dass, sowohl was den Alkohol- als was den Salzgehalt betrifft, die zwei Schichten O und B mit abnehmender Temperatur einander immer mehr nähern und bei + 8° gleich werden. Bei

dieser Temperatur erhalten die zwei flüssigen Phasen neben dem festen Salze dieselbe Zusammensetzung und bilden eine kritische Phase. Ausser der Temperatur ist auch die in der Tabelle 4 angeführte Zusammensetzung dieser kritischen Phase den Figg. 3 und 4 entnommen. Weil beim Ziehen der Kurven durch die gefundenen Punkte immer einige Willkür bestehen bleibt, können diese Zahlen auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen.

Tabelle 4.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen, die mit festem Ammoniumsulfat im Gleichgewicht sind.

Temperatur	Obere Schicht (Punkt *B*)			Untere Schicht (Punkt *O*)		
	% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*
50°	34·3	64·5	1·2	54·8	4·1	41·1
33	39·2	58·9	1·9	56·6	5·3	38·1
15	50·4	44·0	5·6 (B)	57·9	9·4	32·7 (B)
11	55·5	35·3	9·2	59·4	11·5	29·1
9	58·5	27·0	14·5	59·4	16·8	23·8
± 8	± 60 % *W*, ± 20 % *A*, ± 20 % *S* (Krit. Lösung)					

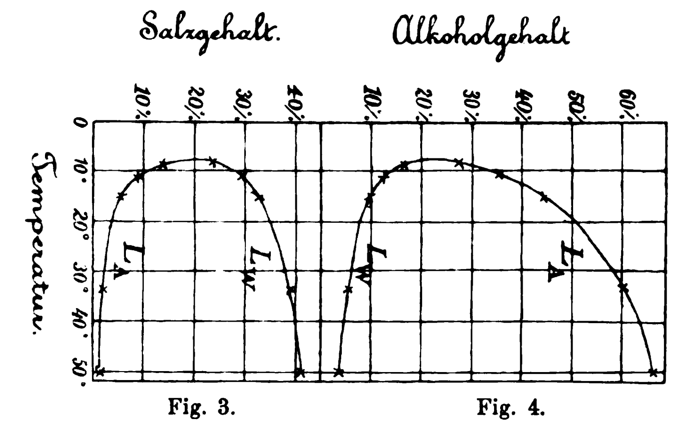


Fig. 3. Fig. 4.

Die übrigen Zahlen der Tabelle 4 sind alle erhalten durch Analyse der zwei Schichten, die bei der gegebenen Temperatur mit dem festen Salze im Gleichgewicht waren; ich werde diese Bestimmungen noch etwas näher beschreiben.

Die Langsamkeit, womit das Ammoniumsulfat sich absetzt oder in Lösung geht, veranlasste anfangs, wenigstens bei 9°, einige Schwierigkeit. Aber während das Gleichgewicht der zwei Schichten mit der festen Phase nur langsam erreicht wird, kommen diese untereinander sehr schnell ins Gleichgewicht. Sind die zwei Schichten noch nicht mit dem

festen Salze im Gleichgewicht, so entsprechen sie doch immer zwei konjugierten Punkten der Binodalkurve. Je nachdem die Flüssigkeiten ungesättigt oder übersättigt sind in Bezug auf Ammoniumsulfat, liegen diese Punkte auf dem Teile *OPB* dieser Kurve oder auf den Teilen, die weniger stabile Lösungen darstellen. Im ersten Falle wird beim Schütteln Salz in Lösung gehen, und die Punkte werden weiter auseinander rücken; im zweiten Falle wird sich Salz ausscheiden, und die Punkte werden einander nähern. In beiden Fällen wird die Verschiebung der Punkte aufhören, wenn sie in *O* und *B* angelangt sind; die zwei Schichten sind dann, ausser miteinander, auch mit dem festen Salze ins Gleichgewicht gekommen. Bei einigen Temperaturen habe ich zwei Bestimmungen gemacht, eine ausgehend von zwei Schichten, die in Bezug auf Ammoniumsulfat übersättigt waren, und eine ausgehend von zwei noch ungesättigten Schichten, um sicher zu sein, dass die analysierten Schichten den Punkten *O* und *B* und nicht einem anderen Punktpaare der Binodalkurve entsprachen. Ging aus diesen Bestimmungen hervor, dass unter den Umständen des Versuches das Gleichgewicht erreicht wurde, so machte ich bei einer naheliegenden Temperatur nur eine Bestimmung.

Temperatur 9°. Bei beiden Bestimmungen wurden die zwei Schichten während vier Stunden mit einem Überschuss des festen Salzes geschüttelt. Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*
58·5	26·5	15·0	58·9	17·5	23·6
58·3	27·6	14·1	59·8	16·1	24·1

In die Tabelle 4 habe ich das Mittel dieser zwei Bestimmungen aufgenommen. Zwar ist die Differenz zwischen ihnen ziemlich gross, aber dies kann sehr gut Folge eines kleinen Temperaturunterschiedes sein; denn, wie aus den Figg. 3 und 4 hervorgeht, ist der Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Schichten *O* und *B* bei 9° ausserordentlich gross.

Eine viel grössere Differenz als zwischen meinen zwei Bestimmungen zeigt sich zwischen diesen und den Zahlen Bodländers. Bodländer erhielt nämlich neben dem festen Salze eine untere Schicht folgender Zusammensetzung:

% *W*	% *A*	% *S*
58·8*	12·4*	28·8*[1]

[1]) In drei Fällen stimmt das von Bodländer mitgeteilte spezifische Gewicht nicht mit den Zahlen, welche die Menge des Alkohols, des Salzes und des Was-

Er erhielt die zwei Schichten durch Zusatz von Alkohol zu einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung. Wahrscheinlich war die von ihm analysierte Flüssigkeit noch übersättigt, und entsprach sie einem Punkte auf dem weniger stabilen Teile der Binodalkurve, denn die Differenz scheint mir zu gross, um sie einem Temperaturunterschiede zuschreiben zu können. Man sehe auch noch weiter unten Seite 75.

Temperatur 11°. Bei dieser Temperatur habe ich nur eine Bestimmung gemacht, wobei ich von zwei übersättigten Schichten ausging. Ich handelte genau so wie bei 9° und glaube also, dass, wie dort, auch hier das Gleichgewicht erreicht ist. Die erhaltenen Zahlen sind schon in der Tabelle mitgeteilt.

Temperatur 15°. Die Zusammensetzungen der zwei flüssigen Phasen neben dem festen Salze bei dieser Temperatur sind den Beobachtungen Bodländers entnommen. Drei Bestimmungen ergaben die folgenden Zahlen:

% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*
50·9	43·4	5·7 (B)	58·1	9·1	32·8 (B)
50·0*	44·5*	5·5* (B)	57·8	9·7	32·5 (B)
48·3	46·5	5·2 (B)	56·7	9·7	33·6 (B)

In die Tabellen 1 und 4 habe ich das Mittel der ersten zwei Bestimmungen eingetragen [1]).

Temperatur 33°. Ausgehend von ungesättigten Lösungen bekam ich die Zahlen:

% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*
—	59·1	—	56·5	5·7	38·1
39·4	58·7	1·9	56·9	5·0	38·1

und ausgehend von übersättigten Lösungen:

% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*
39·3	58·9	1·8	56·5	5·3	38·2

Weil diese Ergebnisse genügend übereinstimmen ist in der Tabelle 4 das Mittel eingetragen.

sers in 100 ccm angeben. In diesen Fällen habe ich die Zusammensetzung der Lösung aus den drei letztgenannten Zahlen berechnet; die so erhaltenen Werte sind mit einem Stern bezeichnet.

[1]) Bodländer achtet nämlich diese zwei Bestimmungen genügend übereinstimmend, die dritte jedoch zu viel abweichend. Diese Abweichung schreibt er einem Temperaturunterschiede zu. Der Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Schichten *O* und *B* ist aber bei dieser Temperatur nicht mehr so besonders gross, vielleicht liegt die Ursache der Abweichung darin, dass die analysierten Schichten in diesem Falle noch übersättigt waren.

Temperatur 50°. Weil die Bestimmungen bei 33° gelehrt hatten, dass das Ammoniumsulfat bei höheren Temperaturen sich schnell genug löst, wurde bei 50° nur eine Bestimmung ausgehend von ungesättigten Schichten gemacht. Für die Zahlen sehe man die Tabelle 4.

Weil von den bei niedrigeren Temperaturen auftretenden Quadrupelkurven, die Gleichgewichte von zwei festen Komponenten und einer Lösung darstellen, keine experimentelle Daten bekannt sind, mögen diese hier ausser Besprechung bleiben.

4. Einfluss der Temperatur auf die Isothermen.

Die Lage des Punktes R (Fig. 1 und 2) bei verschiedenen Temperaturen ist bekannt aus den Löslichkeitsbestimmungen Alluards und Mulders. Vom Punkte Q ist weiter nichts zu sagen, als dass er immer in der unmittelbaren Nähe von A liegen wird. Der Einfluss der Temperatur auf die Lage der Punkte O und B ist oben besprochen, es bleibt nun noch übrig zu beschreiben, wie die Kurven RO, OPB, BQ (Fig. 1) und RQ (Fig. 2) gelegen sind. Bei der Untersuchung dieser Kurven, wenigstens der Binodalkurve OPB, sind verschiedene Methoden angewandt, die ich hier nacheinander besprechen werde.

a. Bestimmung von Isothermen bei verschiedenen Temperaturen durch Analyse der betreffenden Flüssigkeiten.

Ausser der oben beschriebenen Isotherme von 6·5° sind keine Isothermen des Typus der Fig. 2 untersucht. Die Isotherme von 15° ist die einzige vollständig untersuchte Isotherme des Typus der Fig. 1, aber die Isothermen von 33° und 9° sind von Bodländer, Traube und Neuberg und mir auf gleiche Weise wie die Isotherme von 15° teilweise untersucht.

Isotherme von 33°. Aus den Seite 67 genannten Löslichkeitsbestimmungen des Ammoniumsulfats in reinem Wasser folgt durch Interpolation, dass die Lösung R bei 33° 44·4 % Salz enthalten wird. Weiter ist von dieser Isotherme nur die Binodalkurve OPB bekannt; die Zusammensetzung der untersuchten konjugierten Flüssigkeiten findet man in der Tabelle 5 (Seite 75).

Die ersterwähnte der von Traube und Neuberg untersuchten Flüssigkeiten enthielt 5·3 % mehr Alkohol, als die dem Punkte B entsprechende Lösung. Deshalb lag die Vermutung vor der Hand, dass diese Flüssigkeit einem Punkte des weniger stabilen Teils der Binodalkurve entsprach und also in Bezug auf Ammoniumsulfat übersättigt gewesen sei. Ein dazu angestellter Versuch bestätigt dies.

Tabelle 5.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen bei 33°.

	Obere Schicht (Ast *BP*)			Untere Schicht (Ast *OP*)			
	% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*	
Punkt *B*	39·2	58·9	1·9	56·6	5·3	38·1	Punkt *O*
	33·9	64·2	1·9 (T)	57·0	5·2	37·8 (T)	
	38·3	59·2	2·5 (T)	58·5	6·0	35·5 (T)	
	39·6	57·8	2·6 (T)	58·8	6·4	34·8 (T)	
	43·2	53·2	3·6 (T)	60·1	7·0	32·9 (T)	
	44·0	52·2	3·8 (T)	60·6	7·4	32·0 (T)	
	46·0	49·5	4·5 (T)	60·6	8·4	31·0 (T)	
	48·0	46·7	5·3 (T)	61·0	9·8	29·2 (T)	
	54·9	35·5	9·6	60·6	14·6	24·8	
	57·4	29·1	13·5	59·8	19·3	20·9	

Traube und Neuberg erhielten die betreffenden zwei Schichten durch Zusatz von 550 ccm Alkohol von 99·6% zu 750 ccm einer Lösung, die 340 g Ammoniumsulfat im Liter enthielt. Ich löste 85 g dieses Salzes in Wasser zu 250 ccm. Von der erhaltenen Lösung, die 292·09 g wog, nahm ich 291·51 g, also 249·5 ccm. Diese erhitzte ich ein wenig oberhalb 33° und setzte alsdann 183 ccm absoluten Alkohol hinzu. Zuerst entstanden nur zwei flüssige Schichten, aber nachdem das System während einiger Zeit auf 33° gehalten war, setzte sich allmählich eine kleine Menge fester Substanz ab. Ich liess die Temperatur einige Zeit auf 33° bleiben und analysierte dann die gebildeten Schichten; die hierbei erhaltenen Zahlen sind schon auf S. 73 mitgeteilt.

Isotherme von 9°. Von dieser Isotherme sind die Kurven *RO* und *OPB* untersucht. Die Lage von *RO* folgt aus der Tabelle 6.

Tabelle 6.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 9° mit festem Ammoniumsulfat im Gleichgewicht sind.

		% *W*	% *A*	% *S*	Gehalt des Alkohols	100 g verdünnter Alkohol lösen g Salz
Kurve *RO* (Fig. 1)	Punkt *R*	57·7	0·0	42·3 (B)	0·0	73·4
		57·8	2·2	40·0 (B)	3·6	66·8
		59·1	4·3	36·6 (B)	6·8	57·8
		59·0	6·5	34·5 (B)	10·0	52·8
		59·9	9·6	30·5 (B)	13·9	43·9
		60·9*	11·8*	27·3* (B)	16·2	37·6
	Punkt *O*	59·4	16·8	23·8	22·1	31·3

Die Zahlen für *O* sind den S. 72 mitgeteilten Beobachtungen entnommen. Wie dort schon erwähnt ist, hatte Bodländer für die untere Schicht neben dem festen Salze die folgende Zusammensetzung gefunden:

58·8* % *W* 12·4* % *A* 28·8* % *S*.

Eine Flüssigkeit dieser Zusammensetzung würde man erhalten, wenn 100 Teile Alkohol von 17·5 % 40·4 Teile Salz lösten. Bei den Flüssigkeiten der Tabelle 6 nimmt die Löslichkeit des Salzes mit zunehmender Stärke des Alkohols ab. Beim letzten Versuch Bodländers hat aber Alkohol von 17·5 % viel mehr Salz gelöst als Alkohol von 16·2 % nach der Tabelle 6 lösen kann. Die schon S. 73 ausgesprochene Vermutung, dass die von Bodländer untersuchte untere Schicht übersättigt gewesen sei, wird also hierdurch bestätigt.

Bei dieser Temperatur habe ich noch die Zusammensetzung einiger Paare von konjugierten flüssigen Phasen untersucht und dabei die folgenden Zahlen erhalten:

Tabelle 7.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen bei 9°.

	Obere Schicht (Ast *BP*)			Untere Schicht (Ast *OP*)			
	% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*	
Punkt *B*	58·5	27·0	14·5	59·4	16·8	23·8	Punkt *O*
	59·4	23·7	16·9	59·6	18·7	21·7	
	59·1	23·5	17·4	59·3	19·4	21·3	

b. Die Lage eines Teils der Binodalkurve für 20°, berechnet aus Linebargers Beobachtungen.

Tabelle 8.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 20° mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewicht sein können.

% *W*	% *A*	% *S*
59·6	24·3	16·0 (L)
55·4	36·0	8·6 (L)
53·0	40·9	6·2 (L)
48·5	47·4	4·0 (L)
42·9	54·8	2·3 (L)
41·5	56·7	1·7 (L)
35·4	63·8	0·8 (L)

Aus den Figg. 3 und 4 geht hervor, dass die obere Schicht im Gleichgewicht mit dem festen Salze (Punkt *B*, Fig. 1) 50 % Alkohol und 3·7 % Salz enthält. Trägt man die von Linebarger bestimmten Punkte in das Dreieck ein, so kann man durch diese Punkte eine Kurve zeichnen, die auch den genannten Punkt *B* enthält, aber diese Kurve streckt sich jenseits von *B* noch ziemlich weit nach der rechten Seite aus. Die Vermutung liegt also nahe, dass Linebarger bei den letztgenannten

drei Beobachtungen zwei flüssige Schichten im weniger stabilen Zustande in Händen gehabt hat. Diese Erklärung scheint mir natürlicher als die Erklärung Bodländers, der in seinem Referate von Linebargers Abhandlung[1]) die Meinung äussert, dass Linebarger feste Substanz für eine zweite flüssige Phase angesehen hat.

c. Untersuchung der Lage der Binodalkurven bei verschiedenen Temperaturen durch Bestimmung der Temperatur, wobei in Gemischen von bekannter Zusammensetzung zwei flüssige Phasen homogen werden, oder eine homogene Lösung sich in zwei Schichten trennt.

Die bisher von mir angewandte analytische Methode hat den Vorteil, dass sie nicht nur lehrt, wie die Binodalkurve verläuft, aber auch welche Punkte dieser Kurve miteinander konjugiert sind. Sie ist also vorzuziehen, wenn man eine einzelne Isotherme so vollständig möglich bestimmen will. Will man aber wissen, wie die Binodalkurven für verschiedene Temperaturen in Bezug aufeinander gelegen sind, so versagt sie manchmal, denn in diesem Systeme decken die verschiedenen Binodalkurven einander oft innerhalb der Analysenfehler. Um die gegenseitige Lage der Binodalkurven für verschiedene Temperaturen genauer zu erforschen, habe ich deshalb auch noch Beobachtungen mit gewogenen Mengen der Komponenten angestellt. Zuerst will ich eine Reihe dieser Beobachtungen als Beispiel beschreiben.

Von einem verdünnten Alkohol, der nach dem spezifischen Gewichte 30·5 % Alkohol enthielt, wog ich jedesmal eine gewisse Menge in ein Fläschchen ab, fügte eine gewogene Menge des Salzes hinzu und korkte die Flasche dicht. Nachdem das Salz gelöst war, wobei entweder eine homogene Lösung oder zwei Schichten entstanden, hing ich das Fläschchen in ein Becherglas mit Wasser, dessen Temperatur sich langsam änderte. Ich beobachtete nun das Folgende:

Salzgehalt in % des Ganzen:

14·72 Bei allen Temperaturen zwischen 6·5° und 60° war die Lösung homogen.

15·04 Oberhalb 10° war die Lösung homogen, bei Abkühlung begann sich bei 10° eine untere Schicht zu bilden, deren Menge bei weiterer Temperaturerniedrigung zunahm.

15·21 Die Lösung zeigte dieselbe Erscheinung bei 16°. Die zwei letztgenannten Lösungen sind nicht oberhalb 60° untersucht.

---

[1]) Chem. Centralblatt 1892, II, 439.

Salzgehalt in % des Ganzen:

15·30 Das Gemisch bestand unterhalb 17·8° aus zwei Schichten, wurde bei dieser Temperatur homogen und ist nicht höher erhitzt.

15·30 Dieses Gemisch wurde homogen bei ·19·8°. Als ich es weiter erhitzte, begann es bei 50° sich wieder in zwei Schichten zu trennen.

15·40 Dieses Gemisch bestand bei gewöhnlicher Temperatur aus zwei Schichten, wurde bei 28·5° homogen und ist nicht höher erhitzt.

15·40 Dieser Komplex war homogen zwischen 22·4° und 39°; unterhalb 22·4° und oberhalb 39° bildete er zwei Schichten.

15·42 Bei gewöhnlicher Temperatur entstanden zwei Schichten; bei Erhitzung nahm die Menge der unteren Schicht stark ab, aber diese verschwand nicht ganz, denn die Flüssigkeit blieb opalisieren. Bei weiterer Erhitzung entstanden wieder deutlich zwei Schichten.

15·38, 15·42, 15·45. Diese Komplexe bestanden von der gewöhnlichen Temperatur bis zu 70° immer aus zwei Schichten.

Diese Beobachtungen sind graphisch dargestellt in der Fig. 5 durch die Kurve 5. Die beobachtete Temperatur ist als Abscisse, der Salzgehalt als Ordinate aufgetragen[1]). Löst man Ammoniumsulfat in Alkohol von 30·5 %, so wird eine homogene Lösung entstehen, wenn der Punkt, dessen Abscisse die Temperatur und dessen Ordinate den Salzgehalt des Komplexes darstellt, unterhalb der Kurve 5 liegt. Liegt dieser Punkt oberhalb der Kurve 5, so bilden sich zwei Schichten. Die Kurve 5 zeigt ein Maximum; ein Punkt, der sich einer horizontalen Linie entlang bewegt, kann also zuerst oberhalb, dann unterhalb und zum Schlusse wieder oberhalb der Kurve liegen. Dies bedeutet, das es möglich ist, dass ein Komplex bei einer gewissen Temperatur aus zwei Schichten besteht, bei Erhitzung sich in eine homogene Lösung verwandelt und bei weiterer Erhitzung wieder zwei Schichten bildet.

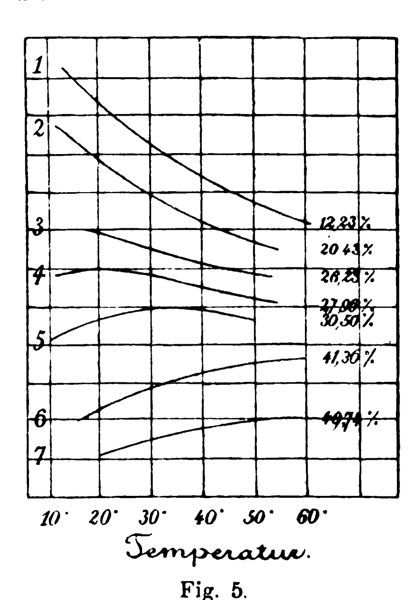


Fig. 5.

[1]) Fig. 5 giebt nur die Gestalt der Kurven 1—7 an. Würde die Figur im richtigen Massstabe gezeichnet, so würden die Höhe der Kurve 7 oberhalb der Abscissenaxe und die Entfernungen zwischen den Kurven viel grösser sein.



Bei der Temperatur, wo zwei flüssige Phasen homogen werden, oder eine homogene Phase sich in zwei andere trennt, bildet der Inhalt des Fläschchens eine Lösung, die mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte sein kann. Diese Lösung entspricht also einem Punkte der Binodalkurve für die beobachtete Temperatur. Für jede Temperatur zwischen 10° und 50° kann man aus den beschriebenen Beobachtungen die Lage eines Punktes der Binodalkurve ableiten. Dieser Punkt muss liegen auf der geraden Linie, welche die Ecke Z verbindet mit dem Punkte der Seite WA, der Alkohol von 30·5 % darstellt, denn diese Linie enthält alle Punkte, wo das Verhältnis von Alkohol und Wasser 30·5 : 69·5 ist. Man zeichnet deshalb im Dreieck diese Linie, liest in Fig. 5 den Salzgehalt für die erwünschte Temperatur ab und sucht auf der genannten Linie den diesem Salzgehalte entsprechenden Punkt.

Ausser der genannten Reihe habe ich noch sechs Reihen solcher Beobachtungen gemacht. Die bei allen sieben Reihen erhaltenen Zahlen findet man in der Tabelle 9. Die Reihe Nr. 5 ist schon oben beschrieben. In der vierten Reihe bildete der Komplex mit 17·43 % Salz zwischen 11° und 26° eine homogene Lösung, unterhalb 11° und oberhalb 26° zwei Schichten. Bei den übrigen Bestimmungen dieser Reihe entstanden oberhalb der in der Tabelle genannten Temperaturen zwei flüssige Phasen; unterhalb dieser Temperaturen eine homogene Lösung. Bei den Reihen Nr. 1, 2 und 3 war die Lösung bei tieferen Temperaturen homogen und begann sie bei Erhitzung sich bei den in der Tabelle erwähnten Temperaturen in zwei Schichten zu trennen. Bei den Reihen Nr. 6 und 7 traten bei tieferen Temperaturen zwei flüssige Phasen auf, bei den genannten Temperaturen gingen diese in eine homogene Lösung über.

Die Zahlen der Tabelle 9 sind graphisch dargestellt in Fig. 5 (siehe die Anmerkung auf S. 78). Man sieht, dass, dem oben Gesagten entsprechend, die Kurven 1, 2 und 3 mit der Temperatur sinken, die Kurven 6 und 7 mit der Temperatur steigen, und die Kurven 4 und 5 ein Maximum zeigen. Bei Erhöhung des Alkoholgehalts verschiebt sich dieses Maximum nach höherer Temperatur.

Die Kurven der Fig. 5 können nicht viel weiter nach tieferen Temperaturen fortgesetzt werden, weil bei Abkühlung festes Salz sich absetzen wird. Durch Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren würde man sie nach höheren Temperaturen fortsetzen können und würde dann vielleicht auch bei Nr. 6 und 7 ein Maximum finden.

Aus jeder Reihe kann, wie oben gesagt, für eine bestimmte Temperatur die Lage eines Punktes der Binodalkurve abgeleitet werden. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeiten habe ich aus dem in Fig. 5

Tabelle 9.

Temperaturen, wo zwei flüssige Phasen homogen werden oder eine homogene flüssige Phase sich in zwei Schichten trennt.

Nr. 1.		2		3.		4.		5.		6.		7.	
Gehalt des Alkohols 12·23%		Gehalt des Alkohols 20·42%		Gehalt des Alkohols 26·23%		Gehalt des Alkohols 27·96%		Gehalt des Alkohols 30·50%		Gehalt des Alkohols 41·36%		Gehalt des Alkohols 49·74%	
Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp	Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp.
31·00	bis 70° homogen	22·50	bis 70° homogen	18·38	54°	16·93	10—75° homogen	14·72	6·5—60° homogen	7·48	16·3°	4·05	19·8°
31·14	61°	22·71	55°	18·58	40	17·10	55°	15·04	10°	7·75	24	4·25	30·9
31·35	48·5	22·87	47	18·77	30	17·20	45	15·21	16°	7·87	28·3	4·41	44
31·37	47	23·09	39	19·01	17	17·34	33·5	15·30	17·8 und?	8·05	36·5	4·49	57·5
31·45	46	23·25	34·5			17·43	11° und 26°	15·30	19·8 und 50°	8·13	43	4·59	bis 70° zwei Schicht.
31·62	42	23·45	29·5			17·57	7—70° zwei Schicht.	15·33	17·8 und ?	8·23	58		
31·83	37	23·67	24·5					15·38	bis 44° zwei Schichten	8·29	bis 76° zwei Schicht.		
32·05	33	24·41	15·5					15·40	22·4 und 39°				
32·45	23	24·33	11					15·40	28·5° und ?				
32·74	18·5							15·42	bleibt schwach opalisierend				
32·88	16·5							15·42	bis 70° zwei Schichten				
33·16[1])	13							15·45	bis 70° zwei Schichten				

[1]) Diese Lösung enthält 8·2% Alkohol und 33·2% Salz. Weil nach Figg. 3 und 4 die untere Schicht, die bei 13° mit dem festen Ammoniumsulfat im Gleichgewichte ist (Punkt *O* in Fig. 1) schon 10% Alkohol und nur 31% Salz enthält, entspricht diese Lösung wahrscheinlich einem Punkte des Teiles der Binodalkurve für 13°, die weniger stabile Flüssigkeiten angiebt.

Tabelle 9.

Temperaturen, wo zwei flüssige Phasen homogen werden oder eine homogene flüssige Phase sich in zwei Schichten trennt.

Nr. 1.		2		3.		4.		5.		6.		7.	
Gehalt des Alkohols 12·23%		Gehalt des Alkohols 20·42%		Gehalt des Alkohols 26·23%		Gehalt des Alkohols 27·96%		Gehalt des Alkohols 30·50%		Gehalt des Alkohols 41·36%		Gehalt des Alkohols 49·74%	
Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp	Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp.	Salz in % des Ganzen	Temp.
31·00	bis 70° homogen	22·50	bis 70° homogen	18·38	54°	16·93	10—75° homogen	14·72	6·5—60° homogen	7·48	16·3°	4·05	19·8°
				18·58	40					7·75	24	4·25	30·9
31·14	61°	22·71	55°	18·77	30	17·10	55°	15·04	10°	7·87	28·3	4·41	44
31·35	48·5	22·87	47	19·01	17	17·20	45	15·21	16°	8·05	36·5	4·49	57·5
31·37	47	23·09	39			17·34	33·5	15·30	17·8 und?	8·13	43	4·59	bis 70° zwei Schicht.
31·45	46	23·25	34·5			17·43	11° und 26°			8·23	58		
31·62	42	23·45	29·5					15·30	19·8 und 50°	8·29	bis 76° zwei Schicht.		
31·83	37	23·67	24·5			17·57	7—70° zwei Schicht.						
32·05	33	24·41	15·5					15·33	17·8 und ? bis 44° zwei Schichten				
32·45	23	24·33	11										
32·74	18·5							15·38					
32·88	16·5							15·40	22·4 und 39°				
33·16[1])	13							15·40	28·5° und ?				
								15·42	bleibt schwach opalisierend				
								15·42	bis 70° zwei Schichten				
								15·45	bis 70° zwei Schichten				

[1]) Diese Lösung enthält 8·2% Alkohol und 33·2% Salz. Weil nach Figg. 3 und 4 die untere Schicht, die bei 13° mit dem festen Ammoniumsulfat im Gleichgewichte ist (Punkt O in Fig. 1) schon 10% Alkohol und nur 31% Salz enthält, entspricht diese Lösung wahrscheinlich einem Punkte des Teiles der Binodalkurve für 13°, die weniger stabile Flüssigkeiten angiebt.

abgelesenen Salzgehalte und dem bekannten Verhältnisse von Alkohol und Wasser berechnet für die Temperaturen 15° und 33° und zum Teil auch für 20°. Die Tabelle 10 enthält die Ergebnisse dieser Berechnung.

Tabelle 10.
Zusammensetzung der Lösungen, die mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewicht sein können, abgeleitet aus Fig. 5.

33°			20°			15°		
% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*
59.6	8.3	32.0[5]	—	—	—	58.8	8.2	33.0
61.0	15.7	23.3	—	—	—	60.4	15.5	24.1
60.0	21.3	18.7	—	—	—	59.7	21.2	19.0[5]
59.5	23.1	17.3[5]	59.4	23.1	17.5	59.4	23.1	17.4[5]
58.8	25.8	15.4	58.9	25.8	15.3	58.9	25.9	15.2
53.9	38.1	8.0	54.2	38.2	7.6	54.3	38.3	7.4
48.1	47.6	4.3	48.2	47.7	4.1	—	—	—

Die Zahlen für 15° stimmen im allgemeinen gut mit den auf analytischem Wege erhaltenen Zahlen überein; nur liegen die analytisch bestimmten Punkte *O* und *B* (Fig. 1) etwas oberhalb der mit Hilfe der Tabelle 10 gezeichneten Binodalkurve. Auch Linebargers Zahlen (Tabelle 8) stimmen ziemlich gut mit der hier berechneten Binodalkurve für 20°. Die auf beiden Wegen erhaltenen Binodalkurven für 33° stimmen weniger gut. Von den auf analytischem Wege bestimmten Zahlen liegen die mit niederem Alkoholgehalte innerhalb, die mit höherem Alkoholgehalte ausserhalb der Kurve, welche die Zahlen der Tabelle 10 darstellt.

5. Graphische Darstellung im Raume.

Nimmt man die Richtung senkrecht zur Ebene des Dreiecks als Temperaturaxe, so erhält man eine graphische Darstellung in einem Prisma, die sehr geeignet ist, um einen allgemeinen Überblick der Erscheinungen in diesem Systeme zu geben. In Fig. 6 ist der zwischen 0° und 25° gelegene Teil dieses Prismas dargestellt.

Die drei Seitenflächen des Prismas entsprechen den drei möglichen Kombinationen von zwei Komponenten.

Die beiden konjugierten flüssigen Phasen, die mit dem festen Salze im Gleichgewichte sind, werden dargestellt von den Punktpaaren, die auf den zwei Ästen *EK* und *FK* der Quadrupelkurve liegen. Diese Quadrupelkurve zeigt ein Temperaturminimum in *K*, welcher Punkt der kritischen Phase entspricht, die entsteht, wenn die zwei flüssigen Phasen neben der festen Phase identisch werden.

Zwischen den beiden Ästen der Quadrupelkurve liegt die Fläche II, welche die Zusammensetzung angiebt der Paare flüssiger Phasen, die

miteinander im Gleichgewichte sind. Auf dieser Fläche liegt die Faltenpunktskurve *KU*, deren Punkte die kritische Phase (*P* in Fig. 1) in den verschiedenen Isothermen angeben. Von einem zwei konjugierten Phasen entsprechenden Punktpaare liegt immer der Punkt, der die mehr Alkohol enthaltende Schicht darstellt, rechts — und der Punkt, der die mehr Wasser enthaltende Schicht darstellt, links — von dieser Faltenpunktskurve.

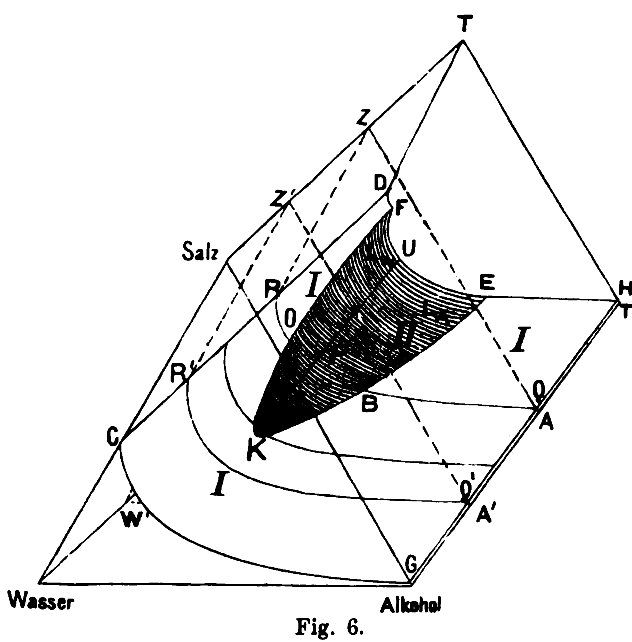


Fig. 6.

Die Flüssigkeiten, die mit dem festen Salze im Gleichgewichte sind, werden dargestellt von der Fläche I. Diese schneidet die Seitenfläche Wasser—Salz—Temperatur nach der Kurve *CD*, die also gesättige Lösungen von Ammoniumsulfat in reinem Wasser darstellt. Die Seitenfläche Alkohol—Salz—Temperatur wird von der Fläche I geschnitten nach der Kurve *GH*, die also gesättigte Lösungen des Salzes in absolutem Alkohol angiebt. Unterhalb 8° breitet die Fläche I sich ununterbrochen zwischen den Kurven *CD* und *GH* aus, oberhalb 8° besteht sie aus zwei Teilen, zwischen denen die Fläche II liegt, welche die Fläche I schneidet nach der Quadrupelkurve *EKF*.

Schneidet man das Prisma durch Ebenen senkrecht zur Temperaturaxe, dann erhält man die verschiedenen Isothermen.

Bringt man eine Ebene durch die Kante Salz—Temperatur, so ist für alle Punkte dieser Ebene das Verhältnis der Mengen Wasser und

Alkohol dasselbe. Alle Gemische, die bei einer nämlichen Reihe der unter 4c (S. 77) beschriebenen Versuche angewendet sind, entsprechen also auf einer solchen Ebene gelegenen Punkten. Die Punkte, die diese Gemische darstellen bei der Temperatur, wo zwei flüssige Phasen homogen werden, oder eine homogene Lösung sich in zwei Schichten trennt, geben Lösungen an, die mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte sein können, und liegen also auch auf der Fläche II. Deshalb liegen alle diese Punkte auf der Kurve, nach welcher die durch die Kante Salz—Temperatur gebrachte Ebene die Fläche II schneidet. Jede Reihe der unter 4c (Seite 77) beschriebenen Beobachtungen lehrt also einen solchen Durchschnitt kennen. Diese Durchschnitte sind nicht identisch mit den Kurven der Fig. 5, aber zwischen diesen und jenen besteht doch ein enger Zusammenhang. Aus einer Kurve der Fig, 5 kann man nämlich einen Durchschnitt der Fläche II erhalten, wenn man alle Ordinaten in einem bestimmten Verhältnisse verkleinert[1]). Der Charakter

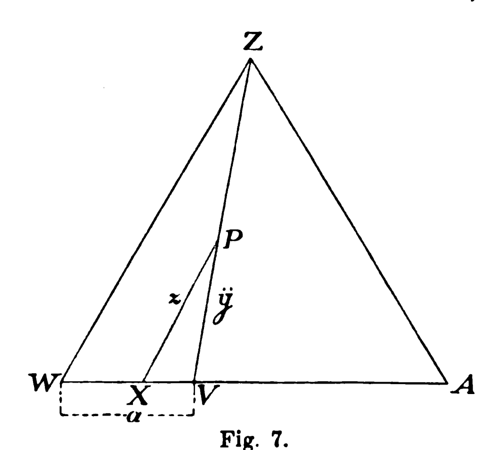


Fig. 7.

der Kurven ändert sich dabei nicht. Aus der Fig. 5 geht also hervor, dass die Fläche II merkwürdigerweise gekrümmt ist. Auf der rechten Seite steigt sie, auf der linken Seite sinkt sie mit der Temperatur

[1]) Siehe Fig. 7. Der Punkt P giebt die Zusammensetzung eines der untersuchten Gemische an, der Punkt V also den Gehalt des Alkohols, von dem man ausgegangen ist. Die Gerade PX ist der Kante ZW parallel. Um den genannten Durchschnitt durch das Prisma zu erhalten, sollte man die Länge y, die VP für die verschiedenen Gemische beisetzt, als Ordinate auftragen. In Fig. 5 ist aber die Länge z (XP) als Ordinate aufgetragen. War der Gehalt des ursprünglichen Alkohols $= a\,{}^0/_0$, so ist $y = z \sqrt{1 - \frac{a}{100} + \frac{a^2}{100^2}}$. So lange als a konstant bleibt, ist also das Verhältnis von y und z auch konstant.

Zwischen den steigenden und sinkenden Teilen liegt ein Maximum, das bei zunehmender Temperatur sich nach rechts verschiebt.

Aus den Löslichkeitsbestimmungen **Alluards** und **Mulders** geht hervor, das die Kurve CD mit der Temperatur steigt. Aus den Tabellen 1 und 3 sieht man, dass die Kurven RO und BQ für 15° höher liegen als die Kurve $R'Q'$ für 6·5°. Insofern sie bekannt ist, steigt also die Fläche I mit der Temperatur.

Man kann sich das Prisma entstanden denken durch Bewegung eines Dreiecks (Fig. 2) in der Richtung der Temperaturaxe, wobei die Lage der im Dreiecke gezeichneten Kurven sich fortwährend ändert in Übereinstimmung mit der Temperatur. Die Kurven RO und BQ beschreiben dann die Fläche I, die Kurve OPB die Fläche II. Die gerade Linie OB beschreibt eine Regelfläche, die in Fig. 6 nicht gezeichnet ist, und die ich III nennen werde. Die Geraden ZO und ZB beschreiben jede einen Teil einer anderen Regelfläche, die auch in Fig. 6 nicht angegeben ist; diese werde ich IV nennen.

Der von den Flächen III und IV umschlossene Raum (Raum 3) enthält die Punkte, die Komplexe des festen Salzes mit zwei flüssigen Phasen darstellen. Die Flächen II und III begrenzen den Raum, worin die Punkte liegen, die Komplexe zweier konjugierter Lösungen angeben (Raum 2). Oberhalb der Fläche I liegt der Raum, dessen Punkte Komplexen des festen Salzes und einer Lösung entsprechen (Raum 1). Oberhalb 8° wird dieser vom Raume 3 in zwei Teile geteilt, die unterhalb 8° zusammenfliessen. Die Punkte des Raumes unterhalb der Flächen I und II (Raum 4) geben homogene Lösungen an.

Diese graphische Darstellung im Raume ist sehr geeignet, um abzuleiten, welche Erscheinungen sich in verschiedenen Komplexen von Wasser, Alkohol und Ammoniumsulfat bei Temperaturänderung zeigen werden. Dazu denke man sich aus dem Punkte des Dreiecks Wasser-Alkohol-Salz, der die Zusammensetzung des betreffenden Komplexes angiebt, eine Linie gezogen in der Richtung der Temperaturaxe. Die Punkte dieser Linie stellen den Komplex bei verschiedenen Temperaturen dar.

Aus dem von der Gestalt der Flächen I, II, III, IV Gesagten folgt, dass in dem untersuchten Temperaturgebiete (6·5° — 70°) die folgenden zehn Fälle möglich sind, wenn man nacheinander die Räume nennt, welche die oben erwähnte Linie durchschneidet:

1; 4; 1, 2; 1, 3; 1, 4, 4, 2; 1, 3, 2; 1, 3, 2, 4; 1, 3, 2, 4, 2; 1, 4, 2.

Aus dem oben Gesagten wird dem Leser wohl deutlich sein, welche Erscheinungen der Komplex in den verschiedenen Fällen zeigen wird.

IV. Das System: Kaliumkarbonat, Methylalkohol, Wasser.

1. Hydrate des Kaliumkarbonats.

Es ist allgemein bekannt, dass das Kaliumkarbonat mit Wasser krystallisiert. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist von vielen Chemikern bestimmt worden. Einige von ihnen, nämlich Marignac[1]) Pohl[2]), Städeler[3]) und Thomsen[4]) fanden einen der Formel $2K_2CO_3.3H_2O$ entsprechenden Wassergehalt; anderen dagegen, nämlich Bérard[5]), Poggiale[6]), Berzelius[7]), Rammelsberg[8]) und Gerlach[9]) gelangten zur Formel $K_2CO_3.2H_2O$. Aus den Dampfspannungsbestimmungen Lescoeurs[10]) würde man mit ihm schliessen, dass bei 20° und höheren Temperaturen nur das Hydrat $K_2CO_3.2H_2O$ besteht; im Folgenden werde ich aber zeigen, dass man auch die Existenz eines Hydrates $2K_2CO_3.3H_2O$ annehmen muss.

Erstens habe ich selbst auch noch drei Analysen der Krystalle gemacht und dabei die folgenden Zahlen erhalten[11]):

	1	2	3a	3b
Analysierte Menge in Grammen	2·100	10·502	15·573	1·730
Gefundene Zahl Mol H_2O pro Mol K_2CO_3	1·85	1·78	2·03	2·07

Weiter habe ich versucht, die Hydrate zu finden durch Gegenüberstellung zweier Systeme mit verschiedenem Wassergehalte und Beobachtung der plötzlichen Änderungen der Geschwindigkeit, womit das Wasser überdestilliert.

---

[1]) Jahresbericht 1857, 135 (Referat).

[2]) Sitzungsberichte der Akademie Wien **41,** 630 (1860).

[3]) Lieb. Ann. **133,** 371 (1865).

[4]) Thermochemische Untersuchungen **3,** 129. 198 (1883).

[5]) Ann. de chim. et de phys. **71,** 41 (1809).

[6]) Ann. de chim. et de phys. (3) **8,** 473 (1843).

[7]) Lehrbuch (3. Aufl.) **4,** 106 (1835).

[8]) Jahresbericht 1857, 135 (Ref.).

[9]) Chem. Centralblatt 1886, 706 (Ref.).

[10]) Ann. de chim. et de phys. (7) **9,** 537 (1896).

[11]) 1. Diese Krystalle waren erhalten durch Abkühlung einer warm bereiteten wässerigen Lösung bis ± 15°. Sie wurden zwischen Filtrierpapier ausgepresst und geglüht.

2. Diese Krystalle hatten während einiger Tage unter der Mutterlauge gestanden bei ± 11°. Sie wurden zwischen Filtrierpapier ausgepresst, fein gerieben, nochmals ausgepresst und geglüht.

3. Diese (kleinen) Krystalle hatten während einiger Wochen unter der Mutterlauge gestanden bei ± 10°. Darauf habe ich sie ausgepresst und den Wassergehalt bestimmt: a. in einem Falle durch Glühen, b. in einem anderen Falle durch Titration des Kaliumkarbonats.

Alkohol dasselbe. Alle Gemische, die bei einer nämlichen Reihe der unter 4c (S. 77) beschriebenen Versuche angewendet sind, entsprechen also auf einer solchen Ebene gelegenen Punkten. Die Punkte, die diese Gemische darstellen bei der Temperatur, wo zwei flüssige Phasen homogen werden, oder eine homogene Lösung sich in zwei Schichten trennt, geben Lösungen an, die mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte sein können, und liegen also auch auf der Fläche II. Deshalb liegen alle diese Punkte auf der Kurve, nach welcher die durch die Kante Salz—Temperatur gebrachte Ebene die Fläche II schneidet. Jede Reihe der unter 4c (Seite 77) beschriebenen Beobachtungen lehrt also einen solchen Durchschnitt kennen. Diese Durchschnitte sind nicht identisch mit den Kurven der Fig. 5, aber zwischen diesen und jenen besteht doch ein enger Zusammenhang. Aus einer Kurve der Fig, 5 kann man nämlich einen Durchschnitt der Fläche II erhalten, wenn man alle Ordinaten in einem bestimmten Verhältnisse verkleinert[1]). Der Charakter

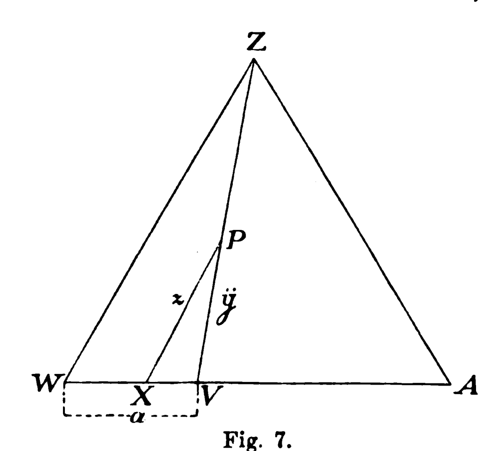


Fig. 7.

der Kurven ändert sich dabei nicht. Aus der Fig. 5 geht also hervor, dass die Fläche II merkwürdigerweise gekrümmt ist. Auf der rechten Seite steigt sie, auf der linken Seite sinkt sie mit der Temperatur

[1]) Siehe Fig. 7. Der Punkt P giebt die Zusammensetzung eines der untersuchten Gemische an, der Punkt V also den Gehalt des Alkohols, von dem man ausgegangen ist. Die Gerade PX ist der Kante ZW parallel. Um den genannten Durchschnitt durch das Prisma zu erhalten, sollte man die Länge y, die VP für die verschiedenen Gemische beisetzt, als Ordinate auftragen. In Fig. 5 ist aber die Länge z (XP) als Ordinate aufgetragen. War der Gehalt des ursprünglichen Alkohols $= a$ %, so ist $y = z \sqrt{1 - \frac{a}{100} + \frac{a^2}{100^2}}$. So lange als a konstant bleibt, ist also das Verhältnis von y und z auch konstant.

Zwischen den steigenden und sinkenden Teilen liegt ein Maximum, das bei zunehmender Temperatur sich nach rechts verschiebt.

Aus den Löslichkeitsbestimmungen **Alluards** und **Mulders** geht hervor, das die Kurve CD mit der Temperatur steigt. Aus den Tabellen 1 und 3 sieht man, dass die Kurven RO und BQ für 15° höher liegen als die Kurve $R'Q'$ für 6·5°. Insofern sie bekannt ist, steigt also die Fläche I mit der Temperatur.

Man kann sich das Prisma entstanden denken durch Bewegung eines Dreiecks (Fig. 2) in der Richtung der Temperaturaxe, wobei die Lage der im Dreiecke gezeichneten Kurven sich fortwährend ändert in Übereinstimmung mit der Temperatur. Die Kurven RO und BQ beschreiben dann die Fläche I, die Kurve OPB die Fläche II. Die gerade Linie OB beschreibt eine Regelfläche, die in Fig. 6 nicht gezeichnet ist, und die ich III nennen werde. Die Geraden ZO und ZB beschreiben jede einen Teil einer anderen Regelfläche, die auch in Fig. 6 nicht angegeben ist; diese werde ich IV nennen.

Der von den Flächen III und IV umschlossene Raum (Raum 3) enthält die Punkte, die Komplexe des festen Salzes mit zwei flüssigen Phasen darstellen. Die Flächen II und III begrenzen den Raum, worin die Punkte liegen, die Komplexe zweier konjugierter Lösungen angeben (Raum 2). Oberhalb der Fläche I liegt der Raum, dessen Punkte Komplexen des festen Salzes und einer Lösung entsprechen (Raum 1). Oberhalb 8° wird dieser vom Raume 3 in zwei Teile geteilt, die unterhalb 8° zusammenfliessen. Die Punkte des Raumes unterhalb der Flächen I und II (Raum 4) geben homogene Lösungen an.

Diese graphische Darstellung im Raume ist sehr geeignet, um abzuleiten, welche Erscheinungen sich in verschiedenen Komplexen von Wasser, Alkohol und Ammoniumsulfat bei Temperaturänderung zeigen werden. Dazu denke man sich aus dem Punkte des Dreiecks Wasser-Alkohol-Salz, der die Zusammensetzung des betreffenden Komplexes angiebt, eine Linie gezogen in der Richtung der Temperaturaxe. Die Punkte dieser Linie stellen den Komplex bei verschiedenen Temperaturen dar.

Aus dem von der Gestalt der Flächen I, II, III, IV Gesagten folgt, dass in dem untersuchten Temperaturgebiete (6·5° — 70°) die folgenden zehn Fälle möglich sind, wenn man nacheinander die Räume nennt, welche die oben erwähnte Linie durchschneidet:

1; 4; 1, 2; 1, 3; 1, 4, 4, 2; 1, 3, 2; 1, 3, 2, 4; 1, 3, 2, 4, 2; 1, 4, 2.

Aus dem oben Gesagten wird dem Leser wohl deutlich sein, welche Erscheinungen der Komplex in den verschiedenen Fällen zeigen wird.

IV. Das System: Kaliumkarbonat, Methylalkohol, Wasser.

1. Hydrate des Kaliumkarbonats.

Es ist allgemein bekannt, dass das Kaliumkarbonat mit Wasser krystallisiert. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist von vielen Chemikern bestimmt worden. Einige von ihnen, nämlich Marignac[1]) Pohl[2]), Städeler[3]) und Thomsen[4]) fanden einen der Formel $2K_2CO_3.3H_2O$ entsprechenden Wassergehalt; anderen dagegen, nämlich Bérard[5]), Poggiale[6]), Berzelius[7]), Rammelsberg[8]) und Gerlach[9]) gelangten zur Formel $K_2CO_3.2H_2O$. Aus den Dampfspannungsbestimmungen Lescoeurs[10]) würde man mit ihm schliessen, dass bei 20° und höheren Temperaturen nur das Hydrat $K_2CO_3.2H_2O$ besteht; im Folgenden werde ich aber zeigen, dass man auch die Existenz eines Hydrates $2K_2CO_3.3H_2O$ annehmen muss.

Erstens habe ich selbst auch noch drei Analysen der Krystalle gemacht und dabei die folgenden Zahlen erhalten[11]):

	1	2	3a	3b
Analysierte Menge in Grammen	2·100	10·502	15·573	1·730
Gefundene Zahl Mol H_2O pro Mol K_2CO_3	1·85	1·78	2·03	2·07

Weiter habe ich versucht, die Hydrate zu finden durch Gegenüberstellung zweier Systeme mit verschiedenem Wassergehalte und Beobachtung der plötzlichen Änderungen der Geschwindigkeit, womit das Wasser überdestilliert.

---

1) Jahresbericht 1857, 135 (Referat).

2) Sitzungsberichte der Akademie Wien **41**, 630 (1860).

3) Lieb. Ann. **133**, 371 (1865).

4) Thermochemische Untersuchungen **3**, 129. 198 (1883).

5) Ann. de chim. et de phys. **71**, 41 (1809).

6) Ann. de chim. et de phys. (3) **8**, 473 (1843).

7) Lehrbuch (3. Aufl.) **4**, 106 (1835).

8) Jahresbericht 1857, 135 (Ref.).

9) Chem. Centralblatt 1886, 706 (Ref.).

10) Ann. de chim. et de phys. (7) **9**, 537 (1896).

11) 1. Diese Krystalle waren erhalten durch Abkühlung einer warm bereiteten wässerigen Lösung bis ± 15°. Sie wurden zwischen Filtrierpapier ausgepresst und geglüht.

2. Diese Krystalle hatten während einiger Tage unter der Mutterlauge gestanden bei ± 11°. Sie wurden zwischen Filtrierpapier ausgepresst, fein gerieben, nochmals ausgepresst und geglüht.

3. Diese (kleinen) Krystalle hatten während einiger Wochen unter der Mutterlauge gestanden bei ± 10°. Darauf habe ich sie ausgepresst und den Wassergehalt bestimmt: a. in einem Falle durch Glühen, b. in einem anderen Falle durch Titration des Kaliumkarbonats.

Die beiden Hälften eines weiten Schliffstückes wurden umgebogen und am hinteren Ende zugeschmolzen. Die zwei Teile des so erhaltenen Apparates werde ich *A* und *B* nennen. Mit diesem Apparate stellte ich zwei Versuche an.

Beim ersten Versuche brachte ich in *A* feuchte Krystalle, in *B* wasserfreies Kaliumkarbonat. Wenn in *B* eine genügende Menge des Salzes gebracht ist, um das übergehende Wasser aufzunehmen, ohne dass alles K_2CO_3 sich hydratiert, dann wird das Wasser so lange von *A* nach *B* überdestillieren, bis in *A* das niedrigste Hydrat übrig ist und in *B* ein Gemenge dieses Hydrates und wasserfreien Salzes.

Ich stellte den Apparat in einen finsteren Schrank und wog jede zwei Tage die beiden Teile *A* und *B*. Dabei wurden diese jeder mit einem Korke verschlossen; jedesmal wurden diese Korke auch einzeln gewogen.

Während einer Woche destillierten jeden Tag 27—31 mg über, dann sank die Geschwindigkeit plötzlich auf 1 mg. Ich analysierte den Inhalt von *A* durch Glühung; der Gewichtsverlust entsprach der Formel $K_2CO_3 . 1{\cdot}52\, H_2O$ [1]).

Beim zweiten Versuche brachte ich in *A* eine gesättigte Kaliumkarbonatlösung; in *B* wieder eine gewogene Menge des wasserfreien Salzes. Das Wasser wird nun mit konstanter Geschwindigkeit von *A* nach *B* destillieren, bis alles Salz in *B* in das niedrigste Hydrat übergegangen ist. Wenn es noch ein höheres Hydrat giebt, so wird die Destillation nicht aufhören, aber die Geschwindigkeit wird sich ändern.

Das Wasser destillierte während 23 Tagen mit einer Geschwindigkeit von 18—26 mg pro Tag. Dann sank die Geschwindigkeit plötzlich auf 2 mg. Aus der Gewichtsvermehrung von *B* folgte die Zusammensetzung $K_2CO_3 . 1{\cdot}49\, H_2O$ [2]).

Aus den über Kaliumkarbonat und Wasser ausgeführten Untersuchungen meine ich schliessen zu dürfen, dass nicht nur das Hydrat $K_2CO_3 . 2H_2O$, sondern auch das Hydrat $2K_2CO_3 . 3H_2O$ besteht.

---

[1]) Aus der Gewichtsvermehrung von *B* folgte, dass der Inhalt dieses Teiles am Ende des Versuches die Zusammensetzung $K_2CO_3\ 0{\cdot}31 H_2O$ besass; aus der Gewichtsabnahme von *A*, dass die feuchten Krystalle am Anfang des Versuches der Formel $K_2CO_3 . 1{\cdot}77 H_2O$ entsprachen.

[2]) Die Geschwindigkeit der Destillation sank allmählich auf ± 1/4 mg pro Tag. Mit dieser Geschwindigkeit destilliert das Wasser nun schon während neun Monate von *A* nach *B*; bei der letzten Wägung entsprach der Inhalt von *B* der Formel $K_2CO_3 . 1{\cdot}82 H_2O$; ob diese Destillation von den Schwankungen der Temperatur oder von der Bildung von $K_2CO_3 . 2H_2O$ in *B* veranlasst wird, kann ich nun noch nicht entscheiden.



Für die Existenz des Hydrates $2K_2CO_3.3H_2O$ sind die folgenden Gründe beizubringen:

1. die Angaben der auf Seite 85 genannten Autoren, die eine dieser Formel entsprechende Zusammensetzung gefunden haben.

2. die ersten zwei meiner Analysen; denn weil die Krystalle nicht ganz von der Mutterlauge getrennt werden konnten, gab es wohl Anlass, einen zu hohen, aber nicht einen zu niedrigen Wassergehalt zu finden.

3. Meine hier oben erwähnten Beobachtungen.

Für die Existenz des Hydrates $K_2CO_3.2H_2O$ sprechen:

1. die Angaben der zahlreichen Beobachter, die zu dieser Formel gelangt sind (Seite 85).

2. die letzte meiner Analysen.

3. die Beobachtungen von Lescoeur.

Die Umstände, unter denen diese Hydrate auftreten, sind aber noch nicht genügend bekannt[1]).

2. Frühere Untersuchungen.

Hier sind nur einige Beobachtungen von Linebarger[2]) zu erwähnen, der bei 20° zu 2 ccm einer Kaliumkarbonatlösung von be-

[1]) In der Litteratur werden auch noch Hydrate mit $4H_2O$ (Gerlach, Chem. Centralblatt 1886, 786) und mit $3H_2O$ (Morel, Chem. Centralblatt 1892, I, 374) erwähnt. Aus Mangel an ausführlicheren Mitteilungen als die genannte kann ich nicht beurteilen, inwiefern die Existenz dieser Hydrate erwiesen ist. Durch Erhitzung der Krystalle von $2K_2CO_3.3H_2O$ erhielt Pohl (loc. cit.) eine Masse von der Zusammensetzung $K_2CO_3.H_2O$, Thomsen (loc. cit.) eine Masse, die der Formel $2K_2CO_3.H_2O$ entsprach. Selbstverständlich sind diese keine Hydrate.

[2]) Americ. Chem. Journ. 14, 380 (1892).

Weiter haben auch die folgenden Untersuchungen beigetragen zur Kenntnis der Gleichgewichte im Systeme: Kaliumkarbonat, Mehylalkohol, Wasser.

Binäres System: Methylalkohol, Wasser.
Gefrierpunkte von wässerigem Methylalkohol.
Pickering, Journ. chem. soc. **63**, 998 (1893).

Binäres System: Kaliumkarbonat, Wasser.
Löslichkeit des Kaliumkarbonats:
Mulder, Scheik. Verh. en Onderz. III **3**, 96 (1864).

Schmelzpunkt des Kaliumkarbonats:
V. Meyer und Riddle, Berichte d. d. chem. Ges. **26**, 2443 (1893).
Braun, Pogg. Ann. **154**, 190 (1875).
Carnelley, Journ. chem. soc. **29**, 489 (1876); **33**, 273 (1878).

Gefrierpunkte wässeriger Kaliumkarbonatlösungen:
Despretz, Ann. de chim. et de phys. (2) **70**, 49.
Rüdorff, Pogg. Ann. **114**, 63 (1861).
de Coppet, Ann. de chim. et de phys. (4) **25**, 502 (1872).



kannter Stärke verschiedene Mengen Wasser setzte und dann jedesmal soviel Methylalkohol, dass die Flüssigkeit anfing sich zu trüben.

3. Die Formen der Isothermen.

Dieselben können in diesem Systeme nicht mit Sicherheit angegeben werden, weil die Umstände, worunter die verschiedenen Hydrate des Kaliumkarbonats bestehen können, noch unbekannt sind. Fig. 8 giebt eine schematische Darstellung einer Isotherme in diesem System für den Fall, dass bei der betreffenden Temperatur keine anderen Hydrate als $2K_2CO_3.3H_2O$ im stabilen Zustande bestehen können.

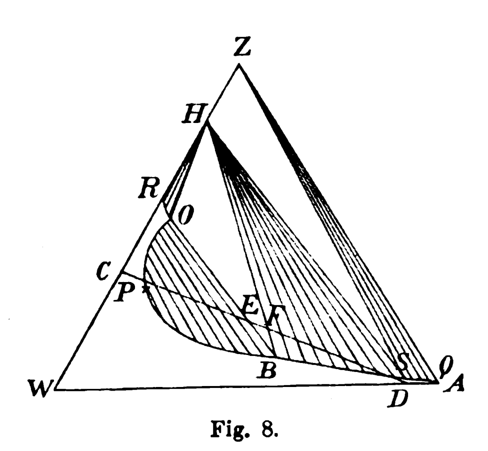


Fig. 8.

Die Kurven RO und BS geben die Lösungen an, die im Gleichgewichte sind mit dem Hydrate $2K_2CO_3.3H_2O$, welches Hydrat vom Punkte H dargestellt wird. OPB ist die Binodalkurve, die konjugierte Flüssigkeiten angiebt; und SQ stellt die Flüssigkeiten dar, die mit dem wasserfreien Salze im Gleichgewicht sind.

Welche Gestalten die Isothermen annehmen können, wenn ausser dem Hydrat $2K_2CO_3.3H_2O$ auch das Hydrat mit $2H_2O$ auftritt, wird dem Leser wohl einleuchten.

Aus meiner Untersuchung geht hervor, dass auch in diesem System die Punkte O und B bei abnehmender Temperatur einander immer mehr nähern und zum Schlusse zusammenfallen. Unterhalb der kritischen Minimumtemperatur, die hier bei $\pm -35^0$ liegt, verschwindet also die Binodalkurve aus der Isotherme.

Die Isothermen unterhalb 0^0 enthalten auch noch eine Kurve, die den Lösungen entspricht, die mit Eis im Gleichgewichte sind.

4. Die Quadrupelkurven.

Von den verschiedenen Quadrupelkurven, die hier auftreten können, untersuchte ich nur die Kurve $H + L_W + L_A + D$[1]). Diese Kurve wurde verfolgt von $+35^0$ bis -30^0; die Zusammensetzung der Lösungen wurde durch Analyse bestimmt. Welche feste Phase neben diesen Lösungen anwesend war, kann ich nicht mit Sicherheit sagen[2]). Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

Tabelle 11.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen, die mit dem festen Hydrate des Kaliumkarbonats im Gleichgewicht sind.

	Obere Schicht (Punkt B)			Untere Schicht (Punkt O)		
Temp.	% W	% A	% S	% W	% A	% S
35°	22·1	72·9	5·0	44·7	4·3	51·0
17	24·4	69·3	6·3	45·9	5·7	48·4
	23·9	69·9	6·2	46·0	5·7	48·3
0	—	—	7·4	46·8	6·6	46·6
	26·1	66·3	7·6	47·0	6·7	46·3
— 10	29·7	61·5	8·8	—	—	—
— 20	34·1	52·1	13·8	—	—	—
	—	—	12·4	47·6	8·2	44·2
— 25	—	—	—	46·9	9·8	43·3
— 28	—	—	19·9	—	—	—
— 30	36·1	42·2	21·7	—	—	—

Diese Zahlen sind graphisch dargestellt in Fig. 9 und 10. In beiden Figuren ist die Temperatur als Abscisse aufgetragen; die Ordinate giebt in Fig. 9 den Alkoholgehalt, in Fig. 10 den Salzgehalt an. Man sieht, dass in beiden Figuren durch die gefundenen Punkte eine regelmässig verlaufende Kurve gezeichnet werden kann, die bei $\pm - 35^0$ ein Minimum zeigt. Diese Kurven werden der Quadrupelkurve $H + L_W + L_A + D$ entsprechen, wenn bei allen Bestimmungen die feste Phase dieselbe Zusammensetzung gehabt hat.

---

[1]) H giebt das Hydrat an, D den Dampf; L_W und L_A die flüssigen Phasen O und B.

[2]) Als feste Phase brachte ich immer die aus einer warm bereiteten wässerigen Kaliumkarbonatlösung erhaltenen Krystalle in der Flasche. In den meisten Fällen hatte deren äusseres Ansehen sich nicht geändert, bisweilen aber, nämlich bei der Untersuchung von L_A bei -20^0 und niedrigeren Temperaturen, hatte sich feste Substanz als feines Pulver abgeschieden. Es ist also möglich, dass die feste Phase nicht bei allen Bestimmungen von demselben Hydrate gebildet worden ist. In diesem Falle würden die gefundenen Punkte zwei verschiedenen Quadrupelkurven $H_{1^1/_2} + L_W + L_A + D$ und $H_2 + L_W + L_A + D$ angehören ($H_{1^1/_2} = 2K_2CO_3.3H_2O$; $H_2 = K_2CO_3.2H_2O$).

Wenn aber bei einer Temperatur zwischen + 35° und — 30° die feste Phase, die mit den beiden konjugierten Lösungen im Gleichgewichte ist, ihre Zusammensetzung ändert, so sollen die beiden Aste L_A und L_W wenigstens in einer der Figuren bei dieser Temperatur einen Knick zeigen.

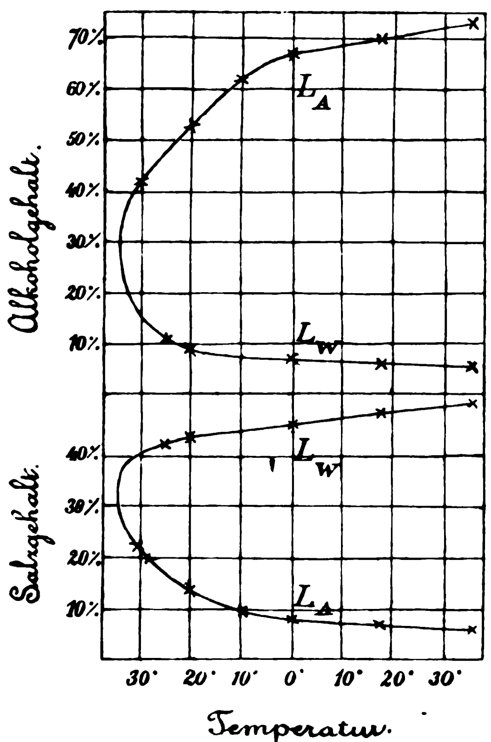


Fig. 9 und Fig. 10.

Weiter ist es auch noch möglich, dass ich bei einigen Bestimmungen weniger stabile Gleichgewichte in Händen gehabt habe, z. B. zwei konjugierte Lösungen im Gleichgewichte mit $2 K_2CO_3.3 H_2O$, aber übersättigt in Bezug auf $K_2CO_3.2H_2O$. In diesem Fall würden die zwei Äste der Quadrupelkurve $H_{1\,1/_2} + L_W + L_A + D$ sich vorbei dem Quadrupelpunkte nach tieferer Temperatur fortsetzen. Einige der gefundenen Punkte könnten diesen weniger stabilen Ästen angehören.

Obgleich der Verlauf der Quadrupelkurve ohne genauere Kenntnis der festen Phase nicht mit Sicherheit angegeben werden kann, so folgt doch jedenfalls aus der Tabelle 11 und den Figg. 9 und 10, dass, sowohl was Alkohol- als was Salzgehalt betrifft, L_A und L_W bei Temperaturerniedrigung einander je länger je schneller nähern. Am Ende

werden sie also denselben Alkohol- und denselben Salzgehalt bekommen; das heisst: sie werden identisch.

Wenn bei allen Bestimmungen die feste Phase dieselbe Zusammensetzung gehabt hat, so geschieht dies bei $\pm$ — 35°, wie aus den Figg. 9 und 10 hervorgeht. Aus diesen Figuren folgt auch, dass die kritische Phase neben dem festen Hydrate in diesem Falle 30 % Methylalkohol und reichlich 30 % Salz enthalten wird.

Wenn verschiedene Hydrate als feste Phase auftreten, und die Quadrupelkurven also einen anderen Verlauf haben, so werden die Zahlen, welche die Minimumtemperatur und die Zusammensetzung der festen Phase angeben, wahrscheinlich nicht viel von den oben genannten Zahlen verschieden sein.

5. Die Lage der Binodalkurve bei verschiedenen Temperaturen.

Von den verschiedenen Kurven, die in den Isothermen vorkommen, habe ich bei einigen Temperaturen die Binodalkurve untersucht. Die Tabelle 12 enthält die Ergebnisse meiner Analysen.

Tabelle 12.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen.

	Obere Schicht (Ast *BP*)			Untere Schicht (Ast *OP*)			
	% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*	
35°							
Punkt *B*	22·1	72·9	5·0	44·7	4·3	51·0	Punkt *O*
	41·8	43·1	15·1	50·5	15·9	33·6	
	45·7	33·7	20·6	48·9	22·8	28·3	
17°							
Punkt *B*	24·1	69·6	6·3	45·9	5·7	48·4	Punkt *O*
	41·7	41·5	16·8	49·1	17·3	33·6	
	41·8	40·7	17·5	48·7	18·3	33·0	
	45·2	33·5	21·3	48·2	23·1	28·7	

Zeichnet man mit Hilfe dieser Tabelle im Dreiecke die Binodalkurven für 35° und 17°, so sieht man, dass die Kurve für 17° ganz innerhalb der Kurve für 35° liegt. In diesem Systeme kann also eine homogene Lösung sich durch Erhitzen in zwei Schichten trennen, welche Erscheinung ich öfters beobachtet habe.

Aus Linebargers Beobachtungen kann man noch die folgende Tabelle 13 ableiten.

Man würde erwarten, dass die diesen Zahlen entsprechende Kurve zwischen den Binodalkurven für 17° und 35° liegen würde. Sie liegt aber noch innerhalb der Binodalkurve für 17°; wahrscheinlich wird dies wohl die Folge der Ungenauigkeit der Bestimmungen sein.

Tabelle 13.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 20° mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewicht sein können.

% *W*	% *A*	% *S*
39·1	43·7	17·2
37·0	48·2	14·8
29·4	61·5	9·1

V. Das System: Kaliumkarbonat, Äthylalkohol, Wasser.

1. Frühere Untersuchungen.

Linebarger[1]) hat auch hier, nach derselben Methode wie bei den vorigen Systemen, die Zusammensetzung einiger Lösungen bestimmt, die mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte sein können, und zwar in diesem Systeme bei fünf verschiedenen Temperaturen.

Lescoeur[2]) bestimmte dreimal den Alkoholgehalt der oberen der zwei konjugierten Lösungen, die mit dem festen Hydrate im Gleichgewichte waren. Weil die Temperatur der Bestimmungen nicht angegeben ist, würden diese keinen Wert haben, wenn nicht in diesem Systeme der Temperatureinfluss kleiner war als die Analysenfehler. Dass Lescoeur mit Unrecht die Konstanz des Alkoholgehalts als Beweis für die Existenz des Hydrates $4 C_2H_5OH.H_2O$ betrachtet, ist schon von Bodländer[3]) und Schreinemakers[4]) dargelegt. Ausserdem beweist das Entstehen einer kleinen Menge einer zweiten flüssigen Phase bei Abkühlung der oberen Schicht, dass diese Schicht keine chemische Verbindung ist[5]).

Snell[6]) beobachtete, dass ein Gemisch von 16·8 % Alkohol, 16·8 % Kaliumkarbonat und 66·4 % Wasser unterhalb 40° und oberhalb 70° eine homogene Lösung bildete, aber sich zwischen diesen beiden Temperaturen in zwei Schichten trennte.

---

[1]) Americ. Chem. Journ. **14**, 380 (1892).

[2]) Ann. de chim. et de phys. (7) **9**, 537 (1896).

[3]) Chem. Centralblatt 1897, I, 84.

[4]) Diese Zeitschr. **23**, 649 (1897).

[5]) Lescoeur bestimmte auch noch den Alkoholgehalt der Flüssigkeit, die mit K_2CO_3 und dessen Hydrate in Berührung war. Weil der Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit nicht bekannt ist, und Lescoeur die Temperatur nicht angiebt, kann man der erhaltenen Zahl keinen grossen Wert zusprechen.

[6]) Journ. of phys. chem. **2**, 457 (1898).

2. Die Quadrupelkurven.

Das meiste, was ich von den Isothermen beim vorigen Systeme gesagt habe, gilt auch hier; allein ändert sich in diesem Systeme die Lage der Punkte O und B fast nicht mit der Temperatur, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht[1]).

Tabelle 14.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen, die mit dem festen Hydrate des Kaliumkarbonats im Gleichgewicht sind.

	Obere Schicht (Punkt B)			Untere Schicht (Punkt O)		
Temp.	% W	% A	% S	% W	% A	% S
75°	8·5	91·4	0.1^{8}	41·9	0·2	57·9
50	8·1	91·8	0.0^{9}	44·5	0·2	55·3
35	9·0	90·9	0.0^{7}	46·4	0·2	53·4
17	8·4	91·5	0.0^{6}	47·7	0·2	52·1
0	8·1	91·9	0.0^{4}	48·5	0·2	51·3
— 18	9·7	90·3	0.0^{3}	48·6	0·2	51·2

Der Salzgehalt der beiden Schichten wächst mit der Temperatur; der Alkoholgehalt ändert sich weniger, als die Analysenfehler betragen. Diese sind hier ziemlich gross; bei 35° fand ich für den Alkoholgehalt der oberen Schicht 91·7, 89·8, 90·4 und 91·6 %; in die Tabelle habe ich die Mittelzahl aufgenommen. Lescoeur fand zweimal 90·0 % und einmal 93·5 %; seine Zahlen weichen also noch mehr voneinander ab als die meinigen, die Mittelzahl stimmt aber gut mit den Zahlen der Tabelle 14.

3. Vergleichung der Quadrupelkurven $Z + L_W + L_A + D$ in den drei beschriebenen Systemen.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass einige Salze, wenn sie sich lösen in ein Gemisch von Methyl- oder Äthylalkohol und Wasser, die Bildung zweier Schichten, also eine teilweise Entmischung von Wasser und Alkohol veranlassen können, wenn der Alkohol nicht zu stark oder zu verdünnt ist. Die Grenzen, zwischen denen der Alkoholgehalt bei bestimmter Temperatur liegen muss, damit die Schichtenbildung möglich sei, kann man finden, wenn man in der betreffenden Isotherme aus dem Punkte Z zwei gerade Linien zieht durch die Punkte O und B. Diese verlängert man bis sie die Kante WA schneiden; die so erhaltenen Durchschnittspunkte nenne ich o und b. Die zwischen o und b gelegenen

[1]) Auch hier war die Zusammensetzung der festen Phase nicht mit Sicherheit bekannt. Eine Änderung des äusseren Ansehens der Krystalle habe ich bei diesen Bestimmungen niemals beobachtet.

Punkte der Kante *WA* entsprechen den Gemischen von Wasser und Alkohol, in denen das Salz eine Schichtenbildung hervorrufen kann. Weil das Verhältnis von Wasser und Alkohol in *o* dasselbe ist als in *O* und in *b* dasselbe als in *B*, kann man aus den Tabellen 4, 11 und 14 für jede der dort erwähnten Temperaturen die Lage von *o* und *b* berechnen. Man erhält dann die in der Tabelle 15 mitgeteilten Zahlen.

Tabelle 15.

Grenzen des Alkoholgehalts, zwischen denen Salzzusatz Entmischung veranlassen kann.
(In Gewichtsprozenten.)

System: $(NH_4)_2SO_4$, C_2H_5OH, H_2O			System: K_2CO_3, CH_3OH, H_2O			System: K_2CO_3, C_2H_5OH, H_2O		
Temp.	L_A	L_W	Temp.	L_A	L_W	Temp.	L_A	L_W
50°	65·3	7·0	35°	76·7	8·8	75°	91·5	0·4
33	60·0	8·6	17	74·3	11·0	50	91·8	0·4
15	46·3	14·0	0	71·7	12·4	35	91·0	0·4
11	38·9	16·3	— 10	67·4	—	17	91·6	0·4
9	31·7	22·1	— 20	59·9	14·7	0	91·9	0·4
			— 25	—	17·3	— 18	90·3	0·4
			— 30	53·9	—			

Weil aber nicht die Gewichtsprozente, aber die Moleküle Methyl- und Äthylalkohol vergleichbare Grössen sind, habe ich auch berechnet, wie viele Moleküle Alkohol die genannten Grenzflüssigkeiten enthalten in 100 Molekülen Wasser + Alkohol.

Tabelle 16.

Grenzen des Alkoholgehalts, zwischen denen Salzzusatz Entmischung veranlassen kann. (In Molekülen.)

System: $(NH_4)_2SO_4$, C_2H_5OH, H_2O			System: K_2CO_3, CH_3OH. H_2O			System: K_2CO_3, C_2H_5OH, H_2O		
Temp.	L_A	L_W	Temp.	L_A	L_W	Temp.	L_A	L_W
50°	42·4	2·9	35°	64·0	5·2	75°	80·9	0·2
33	37·0	3·6	17	61·9	6·5	50	81·5	0·2
15	25·2	6·0	0	58·8	7·4	35	79·8	0·2
11	20·0	7·1	— 10	53·8	—	17	80·9	0·2
9	15·3	10·0	— 20	46·2	8·8	0	81·7	0·2
			— 25	—	10·5	— 18	78·5	0·2
			— 30	39·7	—			

Die Zahlen dieser Tabelle sind graphisch dargestellt in Fig. 11. Die Abscisse giebt die Zahl der Moleküle Alkohol in 100 Molekülen Wasser + Alkohol an, die Ordinate die Temperatur. Für jedes System ist durch die gefundenen Punkte eine regelmässig verlaufende Kurve

gezogen; bei den Systemen, wo Kaliumkarbonat das Salz ist, gilt selbstverständlich auch hier das auf Seite 90 Gesagte.

Aus dieser Figur kann man ablesen, zwischen welchen Grenzen bei bestimmter Temperatur der Gehalt eines verdünnten Methyl- oder Äthylalkohols liegen muss, damit Salzzusatz eine Entmischung verursachen könne, und ebenso bis zu welcher Temperatur eine Flüssigkeit von bekanntem Alkoholgehalt erhitzt werden muss, damit die Schichtenbildung möglich sei.

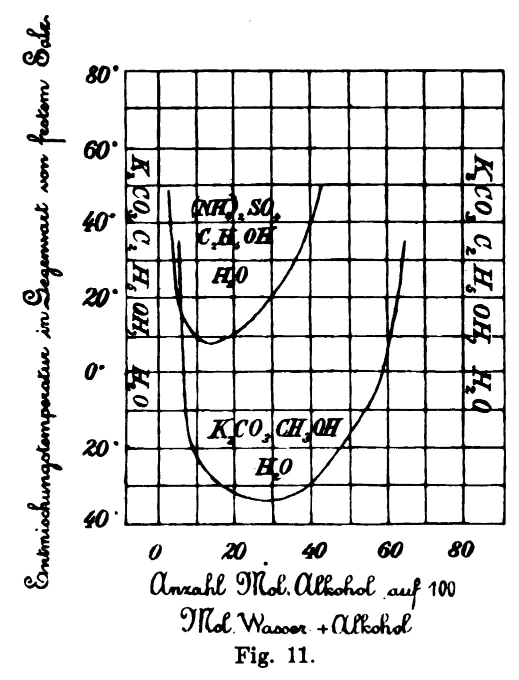


Fig. 11.

Auch ist die Figur sehr geeignet, um zu zeigen, wie verschieden die beiden Alkohole sich verhalten. Man sieht daraus deutlich:

1. dass bei allen Temperaturen (bei Anwesenheit des festen Hydrates von Kaliumkarbonat) Wasser und Methylalkohol in viel grösserem Masse mischbar sind als Wasser und Athylalkohol.

2. dass die Temperatur auf die Mischbarkeit von Wasser und Äthylalkohol bei Anwesenheit des Hydrates fast keinen Einfluss hat, aber dass Temperaturerniedrigung die Mischbarkeit von Wasser und Methylalkohol stark vermehrt, so dass unterhalb $\pm$ — 35° keine Entmischung mehr möglich ist, wenigstens nicht im stabilen Zustande.

Auch folgt aus der Fig. 11, dass Kaliumkarbonat das Vermögen, um in einem Gemische von Wasser und Alkohol eine teilweise Ent-

mischung zu verursachen, in viel grösserem Masse besitzt als Ammoniumsulfat [1]).

4. Die Lage der Binodalkurve bei verschiedenen Temperaturen.

Auch in diesem Systeme sind von den verschiedenen Kurven der Isothermen nur die Binodalkurven für einige Temperaturen untersucht. Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

Tabelle 17.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen.

	Obere Schicht (Ast *BP*)			Untere Schicht (Ast *OP*)			
	% *W*	% *A*	% *S*	% *W*	% *A*	% *S*	
			35°				
Punkt *B*	9·0	90·9	0·1	46·4	0·2	53·4	Punkt *O*
	50·6	45·9	3·5	68·3	7·4	24·3	
	62·1	26·6	11·3	66·4	18·2	15·4	
			17°				
Punkt *B*	8·4	91·5	0·1	47·7	0·2	52·1	Punkt *O*
	19·0	80·9	0·1	56·7	0·7	42·6	
	46·8	51·0	2·2	66·4	4·6	29·0	
	56·4	38·1	5·5	77·9	8·4	23·7	
	58·1	35·6	6·3	67·8	9·5	22·7	
	62·4	27·0	10·6	—	—	—	
	—	—	—	67·0	14·4	18·6	
	—	—	—	66·4	16·9	16·7	
	64·0	23·2	12·8	—	—	—	

Aus den Beobachtungen Linebargers [2]) habe ich weiter noch die folgende Tabelle berechnet.

---

[1]) Weder Traube und Neuberg, noch ich, haben in Gemischen von Ammoniumsulfat, Methylalkohol und Wasser eine Schichtenbildung beobachten können.

[2]) Linebarger beschreibt auch noch den folgenden Versuch. Zu einer wässerigen Kaliumkarbonatlösung, die 13·5% Salz enthielt, setzte er Alkohol von 96·9%, bis die untere der zwei hierdurch entstandenen Schichten verschwunden war. Die Zusammensetzung des Gemisches entsprach bei drei Versuchen den folgenden Zahlen:

% *W*	% *A*	% *S*
9·1	89·9	1·0
9·1	89·9	1·0
8·9	90·1	1·0

Nach Linebarger verschwand zuerst die untere Schicht, und schieden sich unmittelbar darauf Krystalle ab.

Diese Beschreibung der Erscheinungen kann nicht richtig sein. In Fig. 8 giebt *C* die ursprüngliche Salzlösung, *D* den hinzugefügten Alkohol an. Der die Zusammensetzung des Gemisches darstellende Punkt bewegt sich also der Linie

Tabelle 18.

Zusammensetzung der Lösungen, die mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte sein können.

% W	% A	% S	% W	% A	% S	% W	% A	% S
	19·4°			20°			44°	
51·0	44·7	4·2	44·8	53·1	2·0	49·7	46·1	4.1
48·0	48·9	3·1	38·5	60·3	1·1	46·7	50·3	3·0
46·2	51·3	2·4	34·9	64·3	0·8	45·1	52·5	2·4
44·8	53·2	2·0	33·8	65·5	0·6	43·6	54·4	2·0
			32·5	67·0	0·5			
			31·2	68·3	0·4			

% W	% A	% S	% W	% A	% S
	55·5°			61·6°	
49·6	46·0	4·4	49·2	46·7	4·1
46·4	50·4	3·2	46·2	50·8	3·0
44·5	53·0	2·5	44·6	53·1	2·3
42·3	55·6	2·1	43·2	54·8	1·9

Zeichnet man im Dreiecke die untersuchten Binodalkurven und Teile von Binodalkurven, so sieht man, dass von den zwei analytisch bestimmten Binodalkurven die Kurve für 35° auf der rechten Seite etwas höher, auf der linken Seite etwas tiefer liegt als die Kurve für 17°. Weiter folgt aus Linebargers Zahlen, dass bei einem Alkoholgehalt von $\pm 45 - 55\,\%$ die Binodalkurve mit der Temperatur steigt. Zwar

---

CD entlang. Die Fig. 8 ist nur schematisch, doch auch in der genauen Zeichnung geht die Linie *CD* vom Segmente *OPB* in das Dreieck *HOB* und von dort in den Sektor *HBS*. Bei Alkoholzusatz entsteht also erst eine alkoholische Schicht oberhalb der wässerigen. Bei weiterem Zusatz wächst die Menge dieser alkoholischen Schicht: ist der Punkt in *E* angelangt, so fängt die Abscheidung des festen Salzes neben den zwei flüssigen Schichten an, und erst, wenn der Punkt in *F* gekommen ist, verschwindet die untere Schicht.

Weil nun thatsächlich die Punkte *E* und *F* in der unmittelbaren Nähe von einander liegen, wird die letzte Menge des zugesetzten Alkohols den den Komplex darstellenden Punkt wahrscheinlich vom Segmente *OPB* durch das Dreieck *HOB* sofort in den Sektor *HBS* übergeführt haben. Weil diese Menge des Alkohols dann gleichzeitig die Abscheidung der festen Phase und das Verschwinden der unteren Schicht verursacht hätte, ist es möglich, dass Linebarger die Erscheinungen nicht in der richtigen Folge beobachtet hat.

Snell erklärt diese Beobachtung durch die Annahme, dass die Binodalkurve in diesem Systeme sich bei höherem Alkoholgehalt wieder von der Kante *WA* entfernt, oder dass Linebarger einen Punkt des weniger stabilen Teils der Binodalkurve bestimmt hat. Der von Linebarger gefundene Punkt kann aber keineswegs der Binodalkurve angehören, denn nach meinen Beobachtungen entspricht einem Alkoholgehalte von 90% ein Salzgehalt von 0·1%, während Linebarger 1% fand.

liegt die von Linebarger bestimmte Kurve für 61·6° unterhalb der Kurve für 55·5°, und die analytisch bestimmte Kurve für 35° unterhalb der Kurve für 19·4°, aber wahrscheinlich wird man dies der Ungenauigkeit der Bestimmungen zuschreiben müssen.

Weil auch in diesem Systeme die verschiedenen Binodalkurven einander oft innerhalb der Fehler der Bestimmungen bedecken, würde für die genauere Kenntnis ihrer Lage in Bezug aufeinander auch hier eine Untersuchung nach der S. 77 unter c beschriebenen Methode erwünscht sein. Aus dem Vorhergehenden folgt, dass man bei der graphischen Darstellung der erhaltenen Zahlen mutmasslich bei höherem Alkoholgehalt mit der Temperatur steigende, bei geringerem Alkoholgehalt mit der Temperatur sinkende Kurven erhalten würde[1]). Aus der erwähnten Beobachtung von Snell ist ersichtlich, dass dazwischen Kurven, die ein Minimum zeigen, liegen würden.

VI. Das System: Natriumsulfat, Äthylalkohol, Wasser.

1. Hydrate des Natriumsulfats.

Dieses Salz kann zwei Hydrate bilden: $Na_2SO_4.10H_2O$ und $Na_2SO_4.7H_2O$; das letzte Hydrat besteht aber nur im weniger stabilen Zustande[2]).

Vor etwa 15 Jahren hat man der festen Phase, die oberhalb 32·5° neben der Lösung bestehen kann, vielfach die Formel $Na_2SO_4.H_2O$ zugeschrieben, jedoch aus Gründen, die keine Beweiskraft besitzen, indem dagegen verschiedene Gründe die Existenz dieses Hydrates (wenigstens im stabilen Zustande) unannehmlich machen[3]). Die genannte feste Phase wird denn auch heute wieder als Na_2SO_4 aufgefasst. Um aber noch grössere Sicherheit zu erhalten, habe ich die oben (Seite 86) er-

[1]) In Übereinstimmung hiermit beobachtete ich bei der Untersuchung der Quadrupelkurve bei höheren Temperaturen, dass bei Abkühlung der oberen Schicht sich eine zweite flüssige Phase bildete, während bei Abkühlung der unteren Schicht wohl Krystalle entstanden, aber keine zweite flüssige Phase.

[2]) Ziz, Schweiggers Journal für Chemie und Physik **15**, 157 (1815).
Faraday, Pogg. Ann. **6**, 82 (1826) Ref.
Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) **29**, 62 (1850); **33**, 334 (1851).

[3]) Thomsen, Berichte d. d. chem. Ges. **11**, 2042 (1878).
de Coppet, Berichte d. d. chem. Ges. **12**, 248 (1879).
Pickering, Journ. chem. soc. **45**, 686 (1884).
Müller-Erzbach, Berichte d. d. chem. Ges. **17**, **1417** (1884).
Siehe auch Lescoeur, Ann. de chim. et de phys. (6) **21**, 524 (1890). Meines Erachtens sind aber die hier mitgeteilten Dampfspannungsbestimmungen nicht miteinander in Übereinstimmung zu bringen.

wähnte Methode angewendet. In den einen Teil eines solchen Apparates, wie ich bei der Untersuchung der Hydrate des Kaliumkarbonats angewendet hatte, brachte ich 10·383 g $Na_2SO_4.10H_2O$, in den anderen Teil 6·356 g Na_2SO_4. Wie ich vermutet hatte, änderten die Gewichte der beiden Teile sich nicht (Dauer des Versuchs 46 Tage). Es hat sich also unter diesen Umständen kein Hydrat mit 1 Mol. H_2O gebildet.

2. Frühere Untersuchungen.

Schiff[1]) bestimmte die Löslichkeit des Glaubersalzes in Alkohol von 0, 10, 20 und 40 %. In der Einleitung habe ich schon gesagt, dass Frankenheim[2]) das Auftreten zweier flüssigen Phasen im weniger stabilen Zustande bei diesem Systeme schon beobachtet hat. Auch Linebarger[3]) konnte leicht zwei Schichten erhalten, aber die immer stattfindende Ausscheidung fester Substanz verhinderte ihn, quantitative Bestimmungen auszuführen[4]).

---

1) Lieb. Ann. **118**, 362 (1861).

2) Pogg. Ann. **111**, 1 (1860).

3) Americ. Chem. Journ. **14**, 380 (1892).

4) Weiter haben noch die folgenden Untersuchungen beigetragen zur Kenntnis der Gleichgewichte im System: Natriumsulfat, Äthylalkohol, Wasser.

Binäres System: Natriumsulfat, Wasser.

Gefrierpunkte von Natriumsulfatlösungen.

Rüdorff, Pogg. Ann. **116**, 55 (1862).

de Coppet, Ann. de chim. et de phys. (4) **25**, 502 (1872).

Löslichkeit von $Na_2SO_4.10H_2O$, $Na_2SO_4.7H_2O$ oder Na_2SO_4.

Gay-Lussac, Ann. de chim. et de phys. (2) **11**, 296 (1819).

Pfaff, Lieb. Ann. **99**, 224 (1856).

Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) **29**, 62 (1850); **49**, 32 (1857).

Möller, Pogg. Ann. **117**, 386 (1862).

Mulder, Scheik. Verh. en Onderz. III **3**, 120 (1864).

Diacon, Jahresbericht 1866, 61 (Ref.).

Tilden und Shenstone, Proc. Royal Soc. **35**, 345 (1883); Phil. Trans. 1884. 23.

Étard, Compt. rend. **113**, 854 (1891).

Löwenherz, Diese Zeitschr. **18**, 70 (1895).

Löslichkeitsbestimmungen sind auch noch gemacht von Brandes und Firnhaber (Archiv des Apothekerver. im nörd. Deutschl. **7**, 151 (1824). Diese weichen sowohl voneinander als von den Bestimmungen anderer Autoren sehr stark ab.

Kryohydratische Punkte.

Guthrie, Phil. Mag. (4) **49**, 1 (1875).

Mazzotto, Rend. del R. Ist. Lombardo (2) **23** (1890).

de Coppet, Diese Zeitschr. **22**, 239 (1897).

3. Die Formen der Isothermen.

a. Die Isothermen unterhalb 32·5°.

Fig. 12 giebt eine schematische Darstellung einer Isotherme für eine Temperatur unweit 15°.

Den stabilen Teil der Isotherme bilden die zwei Kurven RS und SQ. RS giebt die Lösungen an, die im Gleichgewichte sind mit $Na_2SO_4.10H_2O$ (welches Hydrat dem Punkte H entspricht); die Lösungen der Kurve SQ sind im Gleichgewichte mit Na_2SO_4. Die Lösung S ist im Gleichgewichte mit diesen beiden festen Phasen.

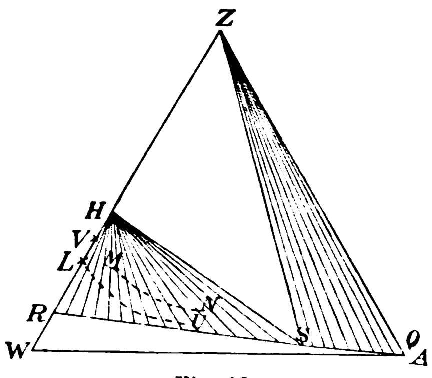


Fig. 12.

Falls der stabile Gleichgewichtszustand eintritt, werden also die Komplexe, die Punkten innerhalb des Sektors HRS entsprechen, sich trennen in $Na_2SO_4.10H_2O$ und eine Lösung der Kurve RS, während die von den Punkten innerhalb des Sektors ZSQ angegebenen Komplexe Na_2SO_4 und eine Lösung der Kurve SQ bilden werden. Aus den

---

Übergangspunkt von $Na_2SO_4.10H_2O$ und Na_2SO_4.
van't Hoff und van Deventer, Diese Zeitschr. **1**, 185 (1887).
Cohen, Diese Zeitschr. **14**, 53 (1894).
Verschaffelt, Diese Zeitschr. **15**, 437 (1894).
Löwenherz, Diese Zeitschr. **18**, 70 (1895).
Richards, Diese Zeitschr. **26**, 690 (1898).

Schmelzpunkt des Natriumsulfats.
V. Meyer und Riddle, Berichte d. d. chem. Ges. **26**, 2443 (1893).
Braun, Pogg. Ann. **154**, 190 (1875).
Carnelley, Journ. chem. soc. **29**, 489 (1876); **33**, 273 (1878).

Ternäres System: Natriumsulfat, Alkohol, Wasser.
In der oben zitierten Abhandlung teilen Brandes und Firnhaber auch hierüber einige Beobachtungen mit, die aber alle unrichtig sind.

Komplexen, die von Punkten innerhalb des Dreiecks ZHS dargestellt werden, müssen beim Eintreten des stabilen Gleichgewichtszustandes $Na_2SO_4.10H_2O$, Na_2SO_4 und die Lösung S entstehen.

Von den weniger stabilen Teilen der Isotherme sei hier zuerst die Kurve LU besprochen. Diese giebt die Lösungen an, die mit $Na_2SO_4.7H_2O$ im Gleichgewichte sind; nur der untersuchte Teil ist in der Figur gezeichnet.

Die dieser Kurve entsprechenden Lösungen waren bei Luftabschluss ziemlich beständig. Kamen sie aber in Berührung mit $Na_2SO_4.10H_2O$, so wurde diese Substanz sofort abgeschieden. Dies ist durchaus in Übereinstimmung mit der Figur, denn alle von mir untersuchten Lösungen dieser Art entsprachen Punkten innerhalb des Sektors HRS.

Von den weniger stabilen Gleichgewichten untersuchte ich weiter noch die schon genannten konjugierten flüssigen Phasen. Die Zusammensetzung dieser Phasen wird in der Figur dargestellt von der Binodalkurve MN, von welcher auch nur ein kleiner Teil angegeben werden konnte. Der Faltenpunkt liegt zwischen M und N; es ist eine offene Frage, ob ein zweiter Faltenpunkt auftreten wird, oder ob die Kurve auf eine Kante des Dreiecks enden wird. Die konjugierten Schichten befinden sich aber jedenfalls immer im weniger stabilen Zustande.

Die Kurven RS und SQ kann man sich beiden vorbei dem Punkte S fortgesetzt denken. Diese Teile der Kurven stellen weniger stabile Lösungen dar, aber weil sie nicht untersucht sind, sind sie ebensowenig wie die unbekannten Teile der Kurven LU und MN in der Fig. gezeichnet.

Es gelang mir nur bei Temperaturen oberhalb 20°, die konjugierten Schichten (MN) zu erhalten, und weil ich nach der von mir gefolgten Methode die Gleichgewichte mit $Na_2SO_4.7H_2O$ (LU) nur bei tieferen Temperaturen bis etwa 20° untersuchen konnte, sind von keiner Isotherme alle in der Figur gezeichneten Kurven bekannt. Um die Gestalt dieser Kurven zu zeigen, werde ich deshalb eine Isotherme oberhalb 20° und eine unterhalb 20° besprechen.

Isotherme von 15°. Tabelle 19.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 15° mit $Na_2SO_4.10H_2O$ im Gleichgewichte sind.

		% W	% A	% S	Gehalt des Alkohols	100 g verdünnter Alkohol lösen g Salz
Kurve RS (Fig. 12)	Punkt R	88·7	0·0	11·3 (S)	0·0	12·7
		85·1	8·6	6·3 (S)	9·2	6·7
		78·6	18·9	2·5 (S)	19·4	2·6
		60·0	39·5	0·5 (S)	39·7	0·5
		41·1	58·8	0·1	58·9	0·1
	Punkt S	28	72	0·0[4]	72	0·0[4]

Die mit S bezeichneten Zahlen sind den Bestimmungen von Schiff entnommen, die darauf folgenden Zahlen habe ich erhalten durch Analyse der betreffenden Flüssigkeit; für die Bestimmung des Punktes S sehe man weiter unten bei den Quadrupelkurven.

Tabelle 20.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 15° mit $Na_2SO_4.7H_2O$ im Gleichgewichte sind.

Kurve LU (Fig. 12)		% W	% A	% S	Gehalt des Alkohols	100 g verdünnter Alkohol lösen g Salz
	Punkt L	72·8	0·0	27·2	0·0	37·4
		76·5	9·5	14	11·2	16·3
		74·3	19·2	6·5	20·6	7
		68·4	29·6	2	30·2	2

Ich werde später (S. 110) besprechen, wie ich die Zahlen erhalten habe; der Punkt L ist Loewels Bestimmungen entnommen.

Weil der Salzgehalt schon im Punkte S nicht mehr als 0·04 % beträgt, und die Kurve SQ entlang noch sinken wird, habe ich keine Punkte dieser Kurve bestimmt.

Isotherme von 25°.

Tabelle 21.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 25° mit $Na_2SO_4.10H_2O$ im Gleichgewichte sind.

Kurve RS (Fig. 12)		% W	% A	% S	Gehalt des Alkohols	100 g verdünnter Alkohol lösen g Salz
	Punkt R	78·1	0·0	21·9	0·0	28·2
		78·5	9·3	12·2	10·6	13·9
		72·8	22·9	4·3	24·0	4·5
	Punkt S	45·6	54	0·4	54	0·4

Die Löslichkeit in reinem Wasser ist den Bestimmungen von Loewel und Gay-Lussac entnommen. Die Kurve SQ ist auch hier nicht untersucht.

Tabelle 22.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen bei 25°.

Obere Schicht			Untere Schicht		
% W	% A	% S	% W	% A	% S
66·5	27·3	6·2	67·4	5·1	27·5
68·1	23·9	8·0	68·5	6·0	25·5
68·3	23·1	8·6	68·3	6·7	25·0

Über das bei der Untersuchung dieser Schichten gefolgerte Verfahren sei hier das Folgende bemerkt.

Oberhalb 32·5° kann man leicht zwei Schichten erhalten, wenn man zu einer Natriumsulfatlösung Alkohol setzt, oder wenn man Glaubersalz-



krystalle in verdünnten Alkohol bringt. Bei 25° verursacht aber das minimalste Glaubersalzkryställchen sofort das Auskrystallisieren dieser Substanz. Weil die Luft des Zimmers zufolge des Arbeitens mit Natriumsulfat stark mit diesen Kryställchen verunreinigt war, müsste ich besondere Vorsorgen nehmen.

Ich bereitete die zwei Schichten oberhalb 32·5° und liess sie bis 25° erkalten in einer Flasche, die so eingerichtet war, dass die eintretende Luft zuvor durch Wasser strich. Die Flasche und die Röhren, durch welche die Luft eintrat oder die Flüssigkeiten für die Analysen aus der Flasche genommen wurden, waren vorher mit warmem Wasser ausgespült und, wo nötig, oberhalb 100° getrocknet.

Ich habe vergebens versucht, nach diesem Verfahren die Schichten auch bei 15° zu erhalten. Denn bei etwa 20° schieden sich Krystalle ab. Weil aber deren Menge nur gering war, bestanden sie offenbar aus $Na_2SO_4.7H_2O$. Beim Fortsetzen der Abkühlung fand bald eine plötzliche Krystallisation statt; das Thermometer stieg, das Hydrat $Na_2SO_4.10H_2O$ war aufgetreten. Ich habe diesen Versuch viermal wiederholt, aber immer ist er geendet mit der Krystallisation von $Na_2SO_4.10H_2O$.

b. Die Isothermen oberhalb 32·5°.

Bei steigender Temperatur bewegt der Punkt S sich je länger je mehr nach der linken Seite, um bei 32·5° in V mit R zusammen zu fallen. Oberhalb dieser Temperatur hat die Isotherme eine Form, wie in Fig. 2 schematisch angegeben ist. Die Kurve RQ, welche die an Na_2SO_4 gesättigten Lösungen darstellt, bildet hier den stabilen Teil der Isotherme. Ausser dieser Kurve untersuchte ich hier noch einen Teil der Binodalkurve (MN in Fig. 2); diese liegt ganz innerhalb des Sektors ZRQ und stellt also immer weniger stabile Lösungen dar, die beim Eintreten des stabilen Zustandes sich in Na_2SO_4 und eine Lösung der Kurve RQ trennen werden. Um die Gestalt dieser Kurven zu zeigen, teile ich hier die bei 36° und 45° gefundenen Zahlen mit.

Die Löslichkeit von Na_2SO_4 in reinem Wasser ist auch hier den Bestimmungen von Loewel und Gay-Lussac entnommen. Für die Bestimmung der übrigen Zahlen der Tabellen 23 und 25 erhitzte ich eine Lösung von etwas Na_2SO_4 in verdünntem Alkohol auf 36° oder 45°, schüttelte die anfangs noch ungesättigte Lösung mit Na_2SO_4 und analysierte die erhaltene Flüssigkeit.

Bei der Untersuchung der konjugierten Schichten oberhalb 32·5° braucht man nicht so viele Vorsorgen zu nehmen, wie bei 25°, weil das Entstehen von $Na_2SO_4.10H_2O$ hier nicht zu befürchten ist. Aber auch

Isotherme von 36°.

Tabelle 23.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 36° mit Na_2SO_4 im Gleichgewichte sind.

		% W	% A	% S	Gehalt des Alkohols	100 g verdünnter Alkohol lösen g Salz
Kurve RQ (Fig. 2)	Punkt R	67·0	0·0	33·0	0·0	49·3
		70·6	6·8	22·6	8·8	29·2
		71·2	10·5	18·3	12·8	22·4
		71·1	15·5	13·4	17·9	15·4
		71.0	15·7	13·3	18·1	15·3
		66·5	28·4	5·1	28·9	5·4
		50·9	48·3	0·8	48·7	0·8

Tabelle 24.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen bei 36°.

Obere Schicht			Untere Schicht		
% W	% A	% S	% W	% A	% S
—	—	—	66·6	4·1	29·3
57·7	38·4	3·9	—	—	—
58·6	38·3	3·1	—	—	—
65·0	28·3	6·7	68·8	5·9	25·3
68·1	21·2	10·7	68·9	9·4	21·7

Isotherme von 45°.

Tabelle 25.

Zusammensetzung der Lösungen, die bei 45° mit Na_2SO_4 im Gleichgewichte sind.

		% W	% A	% S	Gehalt des Alkohols	100 g verdünnter Alkohol lösen g Salz
Kurve RQ (Fig. 2)	Punkt R	67·6	0.0	32·4	0·0	47·9
		71·3	7·1	21·6	9·0	27·5
		71·8	12·1	16·1	14·5	19·2
		70·6	18·4	11·0	20·6	12·3
		65·6	29·5	4·9	31·0	5·1

Tabelle 26.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen bei 45°.

Obere Schicht			Untere Schicht		
% W	% A	% S	% W	% A	% S
61·8	32·9	5·3	—	—	—
65·8	25·3	8·9	68·4	8·8	22·8
66·0	24·0	10·0	68·6	10·1	21·3

wenn sie mit Na_2SO_4 in Berührung kommen, gehen die zwei Schichten bald über in festes Salz und eine homogene Lösung, obgleich Na_2SO_4 bei weitem nicht so schnell wirkt wie $Na_2SO_4.10H_2O$. Bei der Bereitung der Schichten entstand meistens etwas Na_2SO_4; ich goss die gebildeten Schichten von dieser festen Phase ab in eine andere Flasche, schüttelte sie, wenn die erwünschte Temperatur erreicht war, gut durch einander und analysierte sie. Oft konnte ich nur eine Schicht analysieren, weil Na_2SO_4 sich abzusetzen begann, bevor ich die zweite Schicht herausnehmen konnte.

4. Die Quadrupelkurven.

Tabelle 27.

Zusammensetzung der Lösungen, die mit $Na_2SO_4.10H_2O$ und Na_2SO_4 im Gleichgewichte sind.

Temp.	% W	% A	% S	
32.5°	66.7	0	33.3	
± 31	± 71	± 9	± 20	Rohe Annäherung
± 30.5°	± 71	± 18	± 11	Rohe Annäherung
± 30.3	± 66	± 29	± 5	Rohe Annäherung
30	64.5	32	3.5	
25	46	54	0.4	
20	35	65	0.1	
15	28	72	0.0[4]	
10	24	76	0.0[3]	

Die Zahlen der ersten Zeile habe ich angenommen auf Grund der Untersuchungen der S. 100 in der Bemerkung genannten Autoren. Über den Zahlen der folgenden drei Zeilen sehe man S. 111, diese letzten Zahlen sind nur eine rohe Annäherung. Den folgenden Zahlen darf man wieder eine grössere Genauigkeit zuschreiben. Zur Bestimmung dieser Zahlen brachte ich $Na_2SO_4.10H_2O$ in stärkeren oder Na_2SO_4 in verdünnteren Alkohol, schüttelte die Masse während einiger Stunden in einem Wasserbade von der erwünschten Temperatur und bestimmte den Alkoholgehalt (und bisweilen auch den Salzgehalt) der gebildeten Lösung. Weil die feste Phase nur langsam Wasser aufnahm oder verlor, war in den meisten Fällen das Gleichgewicht noch nicht erreicht; die erhaltenen Zahlen gaben nur zwei Grenzen an, zwischen denen der Alkoholgehalt der Flüssigkeit S liegen musste. Ich wiederholte den Versuch ausgehend von Alkohol, der etwas stärker als die obere oder etwas verdünnter als die untere Grenze war, bis die zwei Grenzen einander ziemlich nahe gekommen waren. Dann mischte ich Wasser und Alkohol in einem Verhältnisse, das von dem annähernd bekannten Verhältnisse

Tabelle 28.

Temperatur 10° — Ursprüngliche feste Phase

$Na_2SO_4.10H_2O$		Na_2SO_4	
I	*A*	*I*	*A*
±94	76·2	72·0	76·4

Temperatur 15° — Ursprüngliche feste Phase

$Na_2SO_4.10H_2O$		Na_2SO_4	
I	*A*	*I*	*A*
±94	75·4	±58	71·4
±94	72·5	±65	70·9
±94	72·3	66·9	71·2
±80	74·8		
±75·5	72·7		
75·6	74·8		

Temperatur 20° — Ursprüngliche feste Phase

$Na_2SO_4.10H_2O$			Na_2SO_4		
I	*A*	*S*	*I*	*A*	*S*
70·9	67·7	—	57·5	63·9	—
67·2	67·5	—	65·7	65·8	—
67·9	68·4	0·1	63·4	64·5	0·1
67·7	65·9	0·1	63·9	64·0	0·1

Temperatur 25° — Ursprüngliche feste Phase

$Na_2SO_4.10H_2O$		Na_2SO_4	
I	*A*	*I*	*A*
±71	59·9	?	43·4
?	53·9	41·4	48·6

Temperatur 30° — Ursprüngliche feste Phase

$Na_2SO_4.10H_2O$			Na_2SO_4		
I	*A*	*S*	*I*	*A*	*S*
30·2	26·6	5·3	21·3	32·3	—
36·4	34·0	2·9	25·8	29·9	4·0
34·6	32·2	3·1	29·4	31·2	—
			32·0	30·9	3·8

Geschüttelt mit den beiden festen Phasen.

Temperatur	*I*	*A*	*S*
10°	76·4	76·2	0·02
15°	71·94	72·1	—
	71·94	72·0	0·04
20°	66·8	64·9	—
25°	50·9	52·7	—
	53·2	54·1	0·4
30°	28·1	30·4	3·8
	32·8	31·2	3·7

I = Gehalt des ursprünglichen Alkohols in Gewichtsprozenten.
A = Gefundener Alkoholgehalt in Prozenten des Ganzen.
S = „ Salzgehalt „ „ „ „

dieser Komponenten in der Flüssigkeit *S* nicht viel mehr abwich, und schüttelte dieses Gemisch mit einer grossen Menge der beiden festen Phasen. Die Ergebnisse dieser Versuche findet man in der Tabelle 28.

Die Zahlen *I* und *A* können nicht sofort verglichen werden. Denn schon das Lösen von Na_2SO_4 oder $Na_2SO_4.10H_2O$ in verdünntem Alkohol verursacht eine Abnahme der Zahl, die den Alkoholgehalt in Prozenten des Ganzen angiebt. Das Abnehmen dieser Zahl beweist also durchaus nicht, dass die übrig bleibende feste Phase Wasser verloren hat; sie kann sogar Wasser aufgenommen haben. Um zu wissen, ob die feste Phase Wasser aufgenommen oder abgegeben hat, sollte aus den in Tabelle 28 unter *A* und *S* erwähnten Zahlen der Alkoholgehalt berechnet werden, von dem ich ausgegangen sein sollte, um Lösungen der gefundenen Zusammensetzung zu erhalten, wenn sonst nichts geschehen wäre, als dass die anwesende feste Phase sich teilweise gelöst hätte. In der Tabelle 29 findet man für die Temperatur von 30° unter *B* den so berechneten Alkoholgehalt, unter *I* den Alkoholgehalt, von dem ich wirklich ausgegangen bin.

Tabelle 29.

Feste Phase $Na_2SO_4.10H_2O$		Feste Phase Na_2SO_4		Feste Phase $Na_2SO_4.10H_2O + Na_2SO_4$ — Unter der Annahme, dass nur $Na_2SO_4.10H_2O$ in Lösung geht		Feste Phase $Na_2SO_4.10H_2O + Na_2SO_4$ — Unter der Annahme, dass nur Na_2SO_4 in Lösung geht.	
I	B	I	B	I	B	I	B
30·2	30·3	21·3	33·4 [1])	28·1	33·3	28·1	31·6
36·4	36·3	25·8	31·1	32·8	34·1	32·8	32·4
34·6	34·9	29·4	32·4 [2])				
		32·0	32·2				

Man sieht, dass die feste Phase bei keinem der Versuche Wasser verloren hat. Wohl ist bei vielen Versuchen Wasser von der festen Phase gebunden worden. Der höchste dabei erreichte Alkoholgehalt betrug laut der Tabelle 28 32·3 % des Ganzen. Ich habe diesen Wert, auf ganze Prozente abgerundet, in die Tabelle 27 aufgenommen. Es ist also gewiss, dass der Alkoholgehalt der Flüssigkeit *S* bei 30° nicht kleiner ist; wohl aber bleibt es möglich, dass diese Zahl etwas grösser sein sollte. Aus der Tabelle 28 geht hervor, dass einem Alkoholgehalte von 32 % ein Salzgehalt von 3·5 % entspricht.

Bei 25° und tieferen Temperaturen braucht man die hier für 30° ausgeführte Berechnung nicht zu machen. Hier hat sich eine so geringe Menge der festen Phase gelöst, dass die dadurch veranlassten Änderungen des Alkoholgehalts nur einige Zehntel- oder sogar nur Hun-

[1]) Als Salzgehalt ist angenommen 3·4 %.
[2]) „ „ „ „ 3·7 %.

dertstelprozente betragen. Weil dieser Betrag kleiner ist als die Beobachtungsfehler, können die Zahlen *I* und *A* der Tabelle 28 bei 25° und tieferen Temperaturen sofort verglichen werden.

Bei allen diesen Temperaturen habe ich offenbar den Gleichgewichtszustand erreicht, sowohl dadurch, dass $Na_2SO_4.10H_2O$ Wasser abgab an stärkeren Alkohol, als dadurch, dass Na_2SO_4 aus verdünnterem Alkohol Wasser aufnahm. Denn, wie aus der Tabelle 28 hervorgeht, erhielt ich den folgenden Alkoholgehalt:

Temperatur	10°	15°	20°	25°
Ausgehend von stärkerem Alkohol	76·2	72·3	64·9	53·9%
Ausgehend von verdünnterem „	76·4	72·1	64·5	54·1%

Diese Zahlen habe ich auf ganze Prozente abgerundet, in der Tabelle 27 aufgenommen und in Fig. 13 graphisch dargestellt[1]).

5. Bestimmung der Löslichkeit von $Na_2SO_4.10H_2O$ und $Na_2SO_4.7H_2O$ in verdünntem Alkohol.

Die hierunter beschriebenen Versuche dienten hauptsächlich, um die Gleichgewichte mit $Na_2SO_4.7H_2O$, die ich nur nach dieser Methode untersuchte, kennen zu lernen; zugleich werden aber die S. 101 und 102 genannten Löslichkeitsbestimmungen von $Na_2SO_4.10H_2O$ hierdurch angefüllt.

Ich füllte einige Kügelchen mit verschiedenen Gemischen von gewogenen Mengen Wasser und Alkohol. Darauf wog ich für jedes Kügelchen in einer gläsernen Röhre eine Menge Na_2SO_4 ab, brachte das Kügelchen in die Röhre und schmolz dieselbe zu. Das Kügelchen wurde durch Schütteln der Röhre zerbrochen, das Na_2SO_4 wo nötig unter Erwärmen zuerst ganz gelöst, dann wurde die Röhre abgekühlt, bis sich eine Krystallisation bildete. Darauf erhitzte ich die Röhre unter fortwährendem Schütteln in einem Becherglase mit Wasser und beobachtete die Temperatur, wo die Krystalle verschwanden.

Die durch Abkühlung gebildete feste Phase ist nicht immer dieselbe. Wenn die Röhre stark und lange abgekühlt worden ist, dann ist bei bestimmter Temperatur eine viel grössere Menge der festen Phase anwesend, als wenn die Abkühlung schwächer war; auch verschwinden die letzten Krystalle dann erst bei einer um etwa 10° höheren Tempe-

[1]) Die Abscisse giebt die Temperatur, die Ordinate bei der einen Kurve den Alkoholgehalt, bei der anderen Kurve den Salzgehalt an. Der Schnittpunkt der Kurven hat selbstverständlich keine andere Bedeutung, als dass bei seiner Temperatur Alkohol- und Salzgehalt zufälligerweise von derselben Zahl angegeben werden.



ratur. Nach Analogie des bei den Lösungen von Natriumsulfat in reinem Wasser Beobachteten, meine ich wohl schliessen zu dürfen, dass die bei stärkerer Abkühlung entstandenen Krystalle $Na_2SO_4.10H_2O$ sind, und dass bei schwächerer Abkühlung $Na_2SO_4.7H_2O$ auskrystallisiert.

Mit jeder Röhre konnten also zwei Bestimmungen ausgeführt werden, eine, wo $Na_2SO_4.7H_2O$, und eine, wo $Na_2SO_4.10H_2O$ die feste Phase bildete. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen findet man in der Tabelle 30; unter Z_7 sind die Temperaturen angegeben, wo die Krystalle von $Na_2SO_4.7H_2O$, unter Z_{10} die Temperaturen, wo die Krystalle von $Na_2SO_4.10H_2O$ eben ganz verschwunden waren.

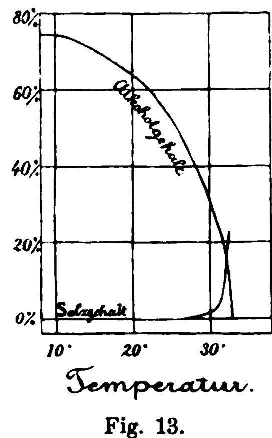


Fig. 13.

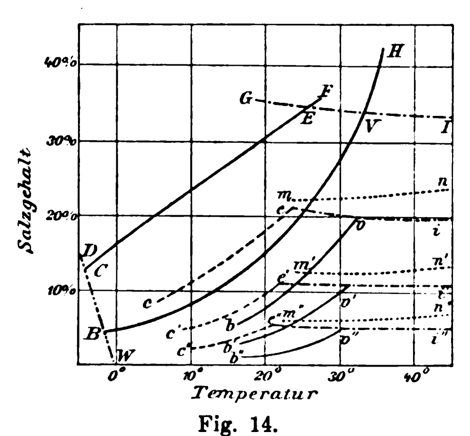


Fig. 14.

Tabelle 30.

Löslichkeit von $Na_2SO_4.7H_2O$ (Z_7) und $Na_2SO_4.10H_2O$ (Z_{10}).
in Wasser-Alkohol-Gemischen.

Alkohol von 11·2 %			Alkohol von 20·6 %			Alkohol von 30·2 %		
Z_7	Z_{10}	% Na_2SO_4	Z_7	Z_{10}	% Na_2SO_4	Z_7	Z_{10}	% Na_2SO_4
6·5°	21·7°	8·3	9·6°	21·0°	3·9	10·8°	20·8°	1·7
15·5	27·7	14·4	17·6	28·3	7·9	20·8	28·6	3·8
19·6	29·9	18·0	21·4	30·0	10·7			

In Fig. 14 ist die Löslichkeit der in diesem Systeme auftretenden festen Phasen in reinem Wasser und in Alkohol von 11·2 %, 20·6 % und 30·2 % graphisch dargestellt. Die Abscisse giebt die Temperatur an, die Ordinate den Salzgehalt in Prozenten des Ganzen.

Die Löslichkeit der verschiedenen festen Phasen in reinem Wasser ist den Bestimmungen der Seite 99 zitierten Autoren entnommen. Die von ihnen erhaltenen Zahlen werden dargestellt durch die Kurven:

WBCD Lösungen, welche mit Eis im Gleichgewichte sind
BVH „ „ „ $Na_2SO_4.10H_2O$ „ „ „

CEF	Lösungen, welche mit $Na_2SO_4.7H_2O$ im Gleichgewichte sind
GEVI	„ „ „ Na_2SO_4 „ „ „

Von den übrigen Kurven geben die mit kleinen Buchstaben ohne Accent bezeichneten die Löslichkeit der verschiedenen Phasen in Alkohol von 11·2 % an, während die Kurven, die mit Buchstaben mit einem, bezw. zwei Accenten bezeichnet sind, die Löslichkeit in Alkohol von 20·6 %, bezw. 30·2 % darstellen. Die Kurven *ce* geben die Löslichkeit von $Na_2SO_4.7H_2O$, die Kurven *bv* die Löslichkeit von $Na_2SO_4.10H_2O$ und die Kurven *evi* die Löslichkeit von Na_2SO_4 an. Die Kurven *mn* stellen den Salzgehalt dar der Lösungen von Na_2SO_4 in Alkohol von 11·2 %, 20·6 % und 30·2 %, die mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte sein können.

Die Kurven *ce*, *c'e'*, *c''e''* sind gezeichnet mit Hilfe der Tabelle 30, auch eine Anzahl von Punkten der Kurven *bv*, *b'v'*, *b''v''* sind dieser Tabelle entnommen, aber von jedem dieser drei Kurven sind ausserdem zwei Punkte aus den S. 101 und 102 beschriebenen Isothermen abgeleitet.

Mit Hilfe der Tabellen 19 und 21 zeichnete ich die Kurven *RS* (Fig. 12) für 15° und 25° zusammen in einem Dreiecke. Um Punkte der Kurve *bv* zu erhalten, verband ich dann die Ecke *Z* durch eine gerade Linie mit dem 11·2-prozentigen Alkohol darstellenden Punkte der Kante *WA*. Die Punkte, wo diese Linie die zwei genannten Kurven *RS* (Fig. 12) schnitt, gaben also Lösungen von Natriumsulfat in 11·2-prozentigem Alkohol an, die bei 15°, bezw. 25° mit $Na_2SO_4.10H_2O$ im Gleichgewichte sind. Ich las den Salzgehalt dieser Schnittpunkte im Dreiecke ab und erhielt so die Ordinaten der Punkte der Kurve *bv* (Fig. 14), deren Abscisse den Temperaturen 15° und 25° entsprachen.

Zweitens zeichnete ich in dem Dreiecke (mit Hilfe der Tab. 22—26) die Kurven *RQ* (Fig. 2) und *MN* (Fig. 12 und 2) für die untersuchten Temperaturen. Die Punkte, in denen die genannte Linie diese Kurven schnitt, gaben also Lösungen des Salzes in 11·2-prozentigem Alkohol an, die bei den betreffenden Temperaturen mit Na_2SO_4 oder mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte sind. Den Salzgehalt dieser Schnittpunkte als Ordinate, die bekannte Temperatur als Abscisse auftragend, erhielt ich also eine Anzahl von Punkten der Kurven *evi* und *mn* (Fig. 14). Andere Punkte dieser Kurven sind nicht bestimmt.

Für die einem Alkohol von 20·6 % oder 30·2 % entsprechenden Kurven der Fig. 14 gilt das hier oben Gesagte ebensogut.

Aus Fig. 14 kann man wieder verschiedene Isothermen ableiten. So sind die Zahlen der Tabelle 20 dieser Figur entnommen. Ich las

auf den Kurven CE, ce, $c'e'$, $c''e''$ den der Temperatur 15° entsprechenden Salzgehalt ab. Weil ich nun von einer Anzahl von Lösungen, die bei 15° mit $Na_2SO_4 7H_2O$ im Gleichgewichte waren, den Salzgehalt und das Verhältnis der Mengen Wasser und Alkohol kannte, konnte ich deren Zusammensetzung leicht berechnen.

Die Punkte v, v' und v'' stellen Flüssigkeiten dar, die mit $Na_2SO_4 . 10H_2O$ und mit Na_2SO_4 im Gleichgewichte sind. Liest man die Temperatur und den Salzgehalt dieser Punkte aus Fig. 14 ab, und berechnet man mit Hilfe des für jeden Punkt bekannten Verhältnisses von Wasser und Alkohol die Zusammensetzung der betreffenden Lösungen, dann erhält man also drei Punkte der Quadrupelkurve $Z_{10} + Z_0 + L + D$, die in der Tabelle 27 erwähnt sind. Weil aber bei den Bestimmungen der Tabelle 30 die Temperatur wegen der anwesenden Glassplitter nicht immer genau bestimmt werden konnte, und weil beim Zeichnen der Kurven bv und ei immer noch viel Willkür möglich ist, so bilden diese Zahlen nur eine rohe Annäherung.

6. Graphische Darstellung im Raume.

Fig. 15 enthält für dieses System die graphische Darstellung in einem Prisma für die Temperaturen zwischen 0° und 45°. Nur die auf stabile Zustände Beziehung habenden Flächen sind angegeben.

Die Fläche Z_{10} (RVS) giebt die Lösungen an, die mit $Na_2SO_4 . 10H_2O$, die Fläche Z_0 ($SVIJQ$) die Lösungen, die mit Na_2SO_4 im Gleichgewichte sind. Die Schnittkurve dieser zwei Flächen, VS, ist die oben beschriebene Quadrupelkurve $Z_{10} + Z_0 + L + D$.

Die Punkte unterhalb der Flächen Z_{10} und Z_0 stellen homogene Lösungen dar, die Punkte oberhalb dieser Flächen entsprechen Komplexen, die sich beim Eintreten des stabilen Zustandes entweder in zwei feste Phasen und eine Lösung der Quadrupelkurve oder in eine feste Phase und eine Lösung von Z_{10} oder Z_0 trennen werden.

In diesem Raume oberhalb der Flächen Z_{10} und Z_0 liegen die Flächen Z_7 und L_{AW}, von denen die erste die Lösungen im Gleichgewichte mit $Na_2SO_4 . 7H_2O$, die zweite die konjugierten Schichten darstellt. Sie sind nicht in Fig. 15 gezeichnet. Schneidet man dieses Prisma durch Ebenen senkrecht zur Temperaturaxe, so erhält man die Isothermen; schneidet man es durch Ebenen, die durch die Kante Salz-Temperatur gebracht sind, so erhält man Durchschnitte, in denen das Verhältnis von Wasser und Alkohol konstant ist.

Aus dem S. 83 Gesagten folgt, dass aus den Kurven von Fig. 14 vier solche Durchschnitte erhalten werden können, wenn man die Ordi-



naten in ein für jeden Alkoholgehalt bestimmtes Verhältnis verkleinert. Weil aber der Charakter der Kurven sich dabei nicht ändern wird, kann man aus Fig. 14 eine gute Vorstellung der Lage der verschiedenen Flächen im Prisma bekommen. Aus dieser Figur sieht man nun deutlich, dass nur die mit $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ und die mit Na_2SO_4 gesättigten Lösungen im stabilen Zustande vorkommen können. Die Lösungen, die mit $Na_2SO_4 . 7 H_2O$ gesättigt sind, sind immer übersättigt in Bezug auf $Na_2SO_4 . 10 H_2O$. Die konjugierten Schichten sind bei höherer Temperatur übersättigt in Bezug auf Na_2SO_4, bei tieferer Temperatur ausserdem in Bezug auf $Na_2SO_4 . 10 H_2O$.

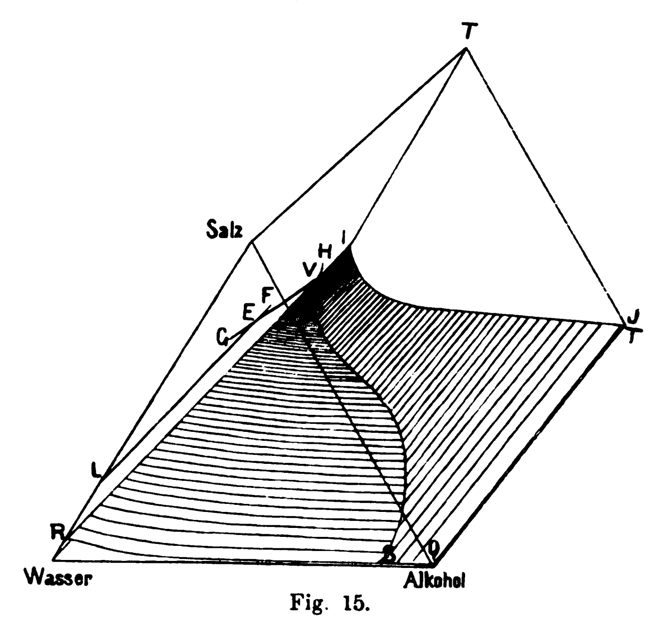


Fig. 15.

Weiter sieht man aus Fig. 14, dass die Flächen Z_{10} und Z_7 mit der Temperatur stark steigen, die Löslichkeit der Hydrate mit 10 oder 7 Molen H_2O nimmt also stark zu. Dagegen sinkt die Fläche Z_0 ein wenig, die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt also mit der Temperatur ab. Zeichnet man die Kurve MN für 25°, 36° und 45° im Dreiecke, so sieht man, dass die Fläche L_{AW} überall im untersuchten Gebiete mit der Temperatur steigt; eine homogene Lösung kann sich durch Abkühlung in zwei Schichten trennen, welche Erscheinung ich öfters beobachtete.

VII. Zusammenfassung.

1. In den Systemen:

Ammoniumsulfat, Äthylalkohol, Wasser,
Kaliumkarbonat, Methylalkohol, Wasser,
Kaliumkarbonat, Äthylalkohol, Wasser,
Natriumsulfat, Äthylalkohol, Wasser,

wurden die Gleichgewichte untersucht; beim letzten Systeme wurden ausser den stabilen auch noch einige weniger stabile Gleichgewichte studiert. Beim ersten und vierten Systeme ist die Untersuchung genügend ausgedehnt, um eine graphische Darstellung im Raume entwerfen zu können (Fig. 6 und 15 S. 82 und 112).

Die Arbeiten von Schiff, Traube, Neuberg, Bodländer, Linebarger und Snell sind in dieser Abhandlung verwirkt und wo nötig korrigiert.

2. In jedem dieser Systeme wurde eine Quadrupelkurve bestimmt.

a. In den ersten drei Systemen die den Gleichgewichten von zwei konjugierten Flüssigkeiten und festem Salze oder Salzhydrate entsprechende Kurve.

I. System $(NH_4)_2SO_4$, C_2H_5OH, H_2O. Untersucht von $+50^0$ bis $+9^0$. Die Zusammensetzungen der zwei Schichten nähern sich bei abnehmender Temperatur je länger, je mehr; bei $\pm 8^0$ werden sie identisch und bilden eine kritische Phase neben dem festen Salze. Unterhalb 8^0 kann also, wenigstens beim Eintreten des stabilen Zustandes, keine Schichtenbildung stattfinden.

II. System K_2CO_3, CH_3OH, H_2O. Untersucht von $+35^0$ bis -30^0. Ebenso; die zwei Schichten werden identisch bei $\pm -35^0$.

III. System K_2CO_3, C_2H_5OH, H_2O. Untersucht von $+75^0$ bis -18^0. Bei sinkender Temperatur nimmt nur der Salzgehalt der beiden Schichten etwas ab, der Alkoholgehalt ändert sich weniger, als die Beobachtungsfehler betragen. Eine Minimumtemperatur wurde also nicht gefunden.

b. Im Systeme Na_2SO_4, C_2H_5OH, H_2O wurde die Kurve bestimmt, welche die Gleichgewichte von $Na_2SO_4.10H_2O$, Na_2SO_4 und einer Lösung angiebt. Diese Kurve fängt an bei $32{\cdot}5^0$, wo die zwei festen Phasen mit der rein wässerigen Lösung im Gleichgewicht sind; bei sinkender Temperatur nimmt der Alkoholgehalt der Lösung anfangs rasch, allmählich langsamer zu; der Salzgehalt nimmt in entsprechender Weise ab. Sie wurde untersucht bis $+10^0$.

3. Im ersten und vierten Systeme wurden Gleichgewichte von einer festen Phase und einer Lösung untersucht.

a. Die Löslichkeit des Ammoniumsulfats in verdünntem Alkohol steigt mit der Temperatur.

b. Im stabilen Zustande bestehen unterhalb 32·5° Lösungen, die mit $Na_2SO_4.10H_2O$ und Lösungen, die mit Na_2SO_4 im Gleichgewicht sind, oberhalb 32·5° nur Lösungen im Gleichgewicht mit Na_2SO_4. Auch die Löslichkeit von $Na_2SO_4.7H_2O$ in verdünntem Alkohol wurde untersucht; die mit diesem Hydrate gesättigten Lösungen befinden sich immer im weniger stabilen Zustande, sie sind übersättigt in Bezug auf $Na_2SO_4.10H_2O$. Die Löslichkeit von $Na_2SO_4.10H_2O$ und $Na_2SO_4.7H_2O$ in verdünntem Alkohol steigt stark mit der Temperatur, dagegen nimmt die Löslichkeit von Na_2SO_4 mit der Temperatur ab.

4. In allen Systemen wurden die konjugierten Schichten ohne feste Phase untersucht.

a. In den ersten drei Systemen bilden diese Schichten ein stabiles Gleichgewicht.

I. System $(NH_4)_2SO_4$, C_2H_5OH, H_2O.

Im untersuchten Temperaturgebiete liegen die Binodalkurven für verschiedene Temperaturen hier der Art, dass bei höherem Alkoholgehalt Abkühlung, bei geringerem Alkoholgehalt Erwärmung in einer anfangs homogenen Lösung Schichtenbildung hervorrufen kann. Den Übergang dazwischen bilden Gemische, die bei einer gewissen Temperatur aus zwei Schichten bestehen, bei Erhitzung homogen werden und bei höherer Erhitzung sich wieder in zwei Schichten trennen.

II. System K_2CO_3, CH_3OH, H_2O.

Die Binodalkurve für 17° wird von der Binodalkurve für 35° umschlossen. Daraus folgt, dass in diesem System eine anfangs homogene Lösung sich bei Erwärmung in zwei Schichten trennen kann.

III. System K_2CO_3, C_2H_5OH, H_2O.

Im untersuchten Temperaturgebiete kann auch hier, wie im ersten System, bei höherem Alkoholgehalt Abkühlung, bei geringerem Alkoholgehalt Erwärmung Schichtenbildung veranlassen. Der Übergang dazwischen wird aber hier nach Snells Beobachtung gebildet von Komplexen, die zuerst homogen sind, bei Erhitzung sich in zwei Schichten trennen und bei höherer Erhitzung wieder homogen werden.

b. Im System Na_2SO_4, C_2H_5OH, H_2O treten konjugierte Schichten nur im weniger stabilen Zustande auf. Bei höherer Temperatur sind sie übersättigt in Bezug auf Na_2SO_4, bei tieferer Temperatur auch

in Bezug auf $Na_2SO_4.10H_2O$. Es gelang nicht, diese weniger stabilen Schichten bei Temperaturen unterhalb 20° zu erhalten.

Eine Binodalkurve für tiefere Temperatur umschliesst hier eine solche Kurve für höhere Temperatur; aus einer homogenen Lösung kann man also durch Abkühlung zwei Schichten erhalten.

5. Es wurde erwiesen, dass bestehen:

ein Hydrat $2K_2CO_3.3H_2O$,
und „ „ $K_2CO_3.2H_2O$.

Was ein Hydrat $Na_2SO_4.H_2O$ betrifft, so wurde noch ein Beweis beigebracht, dass, wenn es überhaupt existenzfähig ist, es dies doch nur im weniger stabilen Zustande sein kann.

Leiden, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.



Das Volum der Molekel[1]).

Von

C. M. Guldberg.

(Aus der Festschrift der Universität Christiania zum Regierungs-Jubiläum König Oscars II. 1897.)

Das Volum, welches die Gewichtseinheit eines Stoffes einnimmt, verändert sich mit der herrschenden Temperatur und Druck; will man deshalb einen Vergleich zwischen dem Volum verschiedener Stoffe anstellen, so muss man die zugehörigen Temperaturen und Drucke nach bestimmten Regeln wählen; wenn die Körper im Besitz solcher Temperaturen und Drucke sind, so befinden sie sich in übereinstimmenden Zuständen.

Für den idealen Gaszustand kennt man das Gesetz der übereinstimmenden Zustände, indem alle Molekeln, wie bekannt, gleichgrosse Volumina bei derselben Temperatur und demselben Druck einnehmen.

Für den Flüssigkeitszustand hat man das Volum der Molekeln zuerst beim Siedepunkt des Stoffes verglichen; später hat man gefunden, dass übereinstimmende Temperaturen dadurch bedingt sind, dass die Temperaturen den gleichen Bruchteil der kritischen Temperaturen und die Drucke den gleichen Bruchteil der kritischen Drucke ausmachen. Wie in einer früheren Abhandlung[2]) von mir gezeigt, liegt der Siedepunkt für die Mehrzahl der Stoffe bei ungefähr $^2/_3$ der kritischen Temperatur, und da die Volumveränderung gering gegen den Temperaturzuwachs ist, erklärt dies, dass man beim Siedepunkt Gesetzmässigkeiten für mehrere Gruppen von Stoffen gefunden hat. Die aufgestellte Bedingung für die übereinstimmenden Zustände ist indes nur gültig, soweit die Körper einem gemeinsamen Normalgesetz folgen. Versuche zeigen jedoch, dass dies nicht allgemein stattfindet.

Für feste Stoffe hat man den Vergleich bei Temperaturen angestellt, die dem Gefrierpunkt des Wassers oder der gewöhnlichen Zimmertemperatur entsprechen; auch hier zeigen sich Gesetzmässigkeiten für Gruppen von festen Stoffen.

---

[1]) Aus dem Norwegischen übersetzt von R. Abegg.

[2]) Diese Zeitschr. 5, 374 (1890).

Nun giebt es für das Volum eines Körpers einen Wert, welcher sowohl von Temperatur wie Druck unabhängig ist. Dieser Wert entspricht dem geringsten Volum, welches ein Körper einnehmen kann, und ist nach zwei verschiedenen Methoden bestimmbar.

Unterwirft man einen Körper einem ständig wachsenden Druck und beobachtet die zugehörigen Volumina, so werden sich diese einem Grenzwert nähern, der unabhängig von der Temperatur ist und eigentlich erst erreicht werden soll, wenn der Druck unendlich gross wird.

Man kommt zu diesem Grenzwerte auch, wenn man den Körper bis zum absoluten Nullpunkt abkühlt. Das Volum, welches der Stoff bei diesem Punkt einnimmt, ist unabhängig vom Druck.

Beim absoluten Nullpunkt befinden sich alle Körper in übereinstimmenden Zuständen, indem man hier den Druck als Null betrachten kann, wo gleichzeitig die Temperatur Null ist.

Das Kompressionsgesetz.

Die charakteristische Gleichung oder die sogenannte Zustandsgleichung des Körpers kann in folgende Form gebracht werden:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - u} - x. \tag{1}$$

Hier bezeichnet p den Druck in Kilogrammen, T die absolute Temperatur, v das Volum eines Kilogramms in Kubikmetern, R die sogenannte Gaskonstante, u und x stellen unbekannte Funktionen von Volum und Temperatur dar.

Wir wollen nun annehmen, dass, wenn p sehr gross wird, und gleichzeitig v sich u nähert, wächst x nicht beträchtlich, so dass es ausser Betracht bleiben kann.

Die Gleichung nimmt dann die Form an:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - u}. \tag{2}$$

Wie man sieht, ist u der Grenzwert, welchem v sich nähert, wenn p bis ins Unendliche wächst. Wir wollen zunächst annehmen, dass u von der Temperatur abhängt; für kleine T-Werte kann man dann setzen

$$u = v_0 + hT,$$

worin v_0 und h konstante Grössen sind.

Vergleicht man nun zwei Volumina v und v' bei gleichem Druck, jedoch verschiedenen Temperaturen T und T', so ist:



$$\frac{T'}{T} = \frac{v' - u'}{v - u} = \frac{v' - v_0 - hT'}{v - v_0 - hT} = \frac{v' - v_0}{v - v_0}.$$

Diese Gleichung kann jedoch nur erfüllt sein, wenn

$$h = 0$$

gesetzt wird. Hieraus folgt:

$$u = u' = v_0.$$

Um das Volum v_0 zu berechnen, kann man zwei Volumina bei gleichem Druck vergleichen und erhält dann mit Hilfe von Gleichung (1), wenn man der Kürze wegen

$$y = (v' - v_0)\frac{Tx - T'x'}{T}$$

einführt:

$$\frac{v_0}{v} = \frac{\frac{T'}{T} - \frac{v'}{v} + y}{\frac{T'}{T} - 1 + y}. \tag{3}$$

Lässt man y in Zähler und Nenner fort, so erhält man einen Wert, der unter dem wahren Wert liegt, wenn y als positiv angenommen wird. Dass diese Formel die niedrigste Grenze giebt, geht auch aus den Berechnungen hervor, indem die Werte von v_0 mit steigendem Druck wachsen.

Vergleicht man zwei Volumina bei derselben Temperatur, aber verschiedenen Drucken, und setzt man der Kürze halber

$$z = \frac{x'(v' - v_0) - x(v - v_0)}{1 - x'(v' - v_0)},$$

so erhält man:

$$\frac{v_0}{v} = \frac{\frac{p}{p'} - \frac{v'}{v} - \frac{v'}{v}z}{\frac{p}{p'} - 1 - z}. \tag{4}$$

Diese Formel giebt höhere als die wahren Werte, wenn z fortgelassen wird, und z positiv ist. Die Berechnungen zeigen auch, dass die Werte mit steigendem Druck abnehmen. Endlich kann man einen angenäherten Wert finden, wenn man in Gleichung (1) $p = 0$ setzt und x sucht, indem man einen angenäherten Wert von $u = v_0$ als bekannt voraussetzt. Mit diesem Wert von x wird nun v_0 aus Gleichung (1) für einen hohen Druck berechnet. Man kann auch die für wachsende Drucke beobachteten Volumina in einer Kurve darstellen und auf graphischem Wege den Grenzwert suchen. Diese Methode habe ich in einer früheren Abhandlung[1]) angegeben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 1 (1895).

Amagat hat in den Annales de chimie et de physique, **29**, 1893 eine Reihe Versuche über die Kompressibilität verschiedener Stoffe veröffentlicht. Die angewendeten Drucke gehen bis zu 3100 Atmosphären hinauf, sind aber gleichwohl nicht gross genug, um das Glied x in Gleichung (1) ausser Betracht lassen zu können.

In der untenstehenden Zusammenstellung sind nun die Werte mit Hilfe des höchsten Druckes in den Versuchen und mit der niedrigsten und höchsten Temperatur berechnet. Um die gewöhnlich gebräuchlichen Einheiten zu benutzen, wird, wenn m das Molekulargewicht sei,

$$V = mv \,.\, 10^3 \text{ und } V_0 = mv_0 \,.\, 10^3$$

eingeführt. Die in der Tabelle angegebenen Werte von V gelten für 0°.

Tabelle 1.

Name	Formel	V	Grenzwert bestimmt aus			
			Gleich. (3)	Gleich. (4)	Gleich. (1)	graphisch
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	100·54	71·1	76·5	78·6	76·9
Äthylalkohol	C_2H_6O	57·07	43·5	45·5	45·1	45·8
Methylalkohol	CH_4O	39·00	27·2	31·0	29·8	31·1
Propylalkohol	C_3H_8O	73·13	55·5	59·4	59·5	58·5
Allylalkohol	C_3H_6O	66·64	50·5	55·0	54·5	55·4
Aceton	C_3H_6O	70·81	50·4	56·2	56·1	56·1
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	69·63	48·4	54·4	53·7	53·3
Äthylbromid	C_2H_5Br	74·00	53·1	57·5	58·9	58·8
Äthyljodid	C_2H_5J	78·68	57·9	63·3	63·9	62·5
Schwefelkohlenstoff	CS_2	58·77	43·4	47·5	46·9	47·3
Phosphortrichlorid	PCl_3	85·10	63·5	68·9	69·7	68·8

Das Ausdehnungsgesetz.

In den Christiania Videnskabsselskabs forhandlinger für 1869 habe ich eine Studie über die Ausdehnung von Flüssigkeiten veröffentlicht und bin zu dem Ergebnis gekommen, dass die Flüssigkeiten sich in übereinstimmenden Zuständen befinden, wenn deren absolute Temperaturen in einem bestimmten Verhältnis zu einander stehen. Dies kann auf folgende Weise ausgedrückt werden. Wird mit T_2 die der Flüssigkeit zugehörige korrespondierende Temperatur bezeichnet und

$$\tau = \frac{T}{T_2}$$

gesetzt, so kann das Ausdehnungsgesetz unter die Form gebracht werden:

$$\frac{v}{v_0} = f(\tau). \tag{5}$$

Hier bezeichnet v_0 das Volum beim absoluten Nullpunkt, und $f(\tau)$ ist eine für alle diejenigen Flüssigkeiten gemeinsame Funktion, welche

demselben Ausdehnungsgesetz folgen. Es ist hier vorausgesetzt, dass der Druck eine Atmosphäre beträgt; für Drucke unterhalb einer Atmosphäre kann man die Druckwirkung annähernd ausser Betracht lassen.

Bei meinen Untersuchungen über das Ausdehnungsgesetz habe ich dasselbe nicht mit einer mathematischen Formel bestimmt, sondern eine von $\tau = 0{\cdot}42$ bis $0{\cdot}68$ gültige Tabelle abgeleitet. Angenähert kann indes die Tabelle durch folgende empirische Formel ausgedrückt werden:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{\sqrt{1-\tau}} \tag{6}$$

$$\alpha_0 T_2 = 0{\cdot}450 \tag{7}$$

Hier bezeichnet α und α_0 die Ausdehnungskoëffizienten bei der Temperatur T und beim absoluten Nullpunkt.

Infolge der Definition des Ausdehnungskoëffizienten hat man

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{d\tau} = \alpha T_2.$$

Hieraus folgt nun das Ausdehnungsgesetz:

$$\log \text{nat}\left[\frac{v}{v_0}\right] = 2\alpha_0 T_2\left[1 - \sqrt{1-\tau}\right]. \tag{8}$$

Eine andere empirische Formel, die auch nur für eine Atmosphäre Druck und bis zum Siedepunkt gilt, ist von de Heen aufgestellt worden und kann unter folgende Form gebracht werden:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 - {}^4/_3\,\alpha_0 T} \tag{9}$$

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{4/3} = 1 - {}^4/_3\,\alpha_0 T. \tag{10}$$

Wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich, geben beide Formeln beinahe dasselbe Resultat.

Tabelle 2.

τ	αT_2 Gleich. (6)	$\frac{v}{v_0}$ Gleich. (8)	αT_2 Gleich. (9)	$\frac{v}{v_0}$ Gleich. (10).
0·10	0·474	1·047	0·479	1·047
0·20	0·503	1·100	0·511	1·101
0·30	0·538	1·158	0·549	1·160
0·35	0·558	1·191	0·570	1·193
0·40	0·581	1·225	0·592	1·229
0·45	0·607	1·262	0·616	1·266
0·50	0·636	1·302	0·643	1·307
0·55	0·671	1·345	0·672	1·350
0·60	0·711	1·392	0·703	1·397
0·65	0·761	1·444	0·738	1·449
0·67	0·783	1·467	0·753	1·471

Für eine grössere Zahl von Flüssigkeiten ist die Temperatur $T_2 = T_1$ = der kritischen Temperatur, und diese folgen, wie wir sagen wollen, dem Normalgesetz, indem für diese

$$\alpha_0 T_1 = 0{\cdot}450. \tag{11}$$

Kennt man den Ausdehnungskoëffizienten bei einer bestimmten Temperatur, so kann man mit Hilfe der obigen Formeln α_0 und T_2 berechnen und daraus v_0. Kennt man zwei Volumwerte des Stoffes, so kann man ebenfalls diese Grössen bestimmen. Dies setzt also voraus, dass die empirischen Formeln ihre Gültigkeit bis zum absoluten Nullpunkt hin besitzen.

In untenstehender Tabelle ist nun die Berechnung für die in Tabelle 1 angegebenen Flüssigkeiten ausgeführt.

Tabelle 3.

Name	T_2	T	V	V_0 Gleich. (8)	V_0 Gleich. (10)
Äthyläther	463°	273°	100·54	72·71	72·52
		308	106·20	72·69	72·49
Äthylalkohol	596°	273	57·07	45·02	44·83
		351·3	62·00	44·88	44·71
Methylalkohol	536°	273	39·00	30·00	29·90
		334·5	42·50	29·79	29·67
Propylalkohol	615°	273	73·13	58·17	57·97
		370·2	81·20	58·26	58·02
Allylalkohol	613°	273	66·64	52·98	52·79
		369·6	74·20	53·20	52·98
Aceton	507·9°	273	70·81	52·89	53·13
		329·3	77·10	53·30	53·52
Äthylchlorid	457·7°	273	69·63	50·17	49·97
		284	71·20	50·42	50·23
Äthylbromid	499°	273	74·00	55·04	54·91
		312	78·40	55·27	55·07
Äthyljodid	551°	273	78·68	60·61	60·40
		345	86·10	60·70	60·47
Schwefelkohlenstoff	545·4°	273	58·77	45·14	44·96
		319·3	62·00	44·99	44·80
Phosphortrichlorid	558·5°	273	85·10	65·85	65·58
		349·7	93·50	66·09	65·67

Vergleicht man diese nach dem Ausdehnungsgesetz berechneten Werte mit den aus den Kompressionsversuchen gefundenen, so sieht man, dass sie zwischen der untersten und obersten Grenze liegen; hiermit ist indes nicht sicher gestellt, dass es die richtigen Werte sind.

In der früher genannten Abhandlung, wo ich als Grundlage für das Molekularvolum beim absoluten Nullpunkt davon ausging, dass die auf graphischem Wege aus den Kompressionsversuchen bestimmten Werte die wahrscheinlichsten seien, fand ich, dass der Ausdehnungskoëffizient

beim absoluten Nullpunkt etwas niedriger als hier angenommen angesetzt werden müsse, indem ich

$$\alpha_0 T_1 = 0{\cdot}333$$

setzte.

Dieser Wert, der für Flüssigkeiten richtig ist, bei welchen T_2 bedeutend grösser als T_1 ist, muss für die Stoffe, die dem Normalgesetz folgen, als zu niedrig angenommen werden. Jedenfalls kann, wenn es als richtig angesehen würde, das Ausdehnungsgesetz dann nicht durch die vorher angegebenen empirischen Formeln ausgedrückt werden. Diese Formeln haben den Vorteil, dass sie eine gute Übereinstimmung mit der Ausdehnung der Flüssigkeiten von 0° an bis zum Siedepunkt hinauf zeigen. Da nun die aus diesen abgeleiteten Werte des Molekularvolumens beim absoluten Nullpunkt zwischen den Grenzen liegen, die sich bei einer Berechnung der Kompressionsversuche ergeben, so darf man schliessen, dass die so gefundenen Werte in jedem Fall einen Wert geben, welcher sich nicht weit vom wahren Wert entfernt.

In den nachfolgenden Tabellen ist mit Hilfe des Ausdehnungsgesetzes Molekularvolum und Dichte beim absoluten Nullpunkt berechnet, indem die Dichte des Wassers bei + 4° als Einheit gesetzt ist.

Tabelle 4.

Flüssigkeiten, die dem Normalgesetz folgen.

$T_2 = T_1$.

Name	Formel	Kritische Temperatur	Beim absoluten Nullpunkt	
			Molekularvolum	Dichte
Diallyl	C_6H_{10}	507·4	86·8	0·945
Toluol	C_7H_8	593·7	80·3	1·146
Cymol	$C_{10}H_{14}$	651·6	123·7	1·083
Pentan	C_5H_{12}	460·1	80·0	0·900
Oktan	C_8H_{18}	569·4	123·5	0·923
Aceton	C_3H_6O	507·9	53·2	1·090
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	463·0	72·6	1·020
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	594·6	43·8	1·370
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	611·7	56·9	1·300
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	507·6	57·8	1·280
Äthylformiat	—	506·9	58·4	1·267
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	537·8	70·4	1·250
Äthylacetat	—	521·6	72·8	1·209
Propylformiat	—	535·9	73·3	1·200
Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	551·0	85·8	1·189
Äthylpropionat	—	550·5	86·1	1·185
Propylacetat	—	547·4	86·2	1·183
Methylvalerat	$C_6H_{12}O_2$	561·6	99·4	1·167
Äthylbutyrat	—	571·5	100·0	1·160
Propylpropionat	—	570·6	100·3	1·157
Butylacetat	—	578·9	101·3	1·146
Amylformiat	—	575·6	101·8	1·140

Name	Formel	Kritische Temperatur	Beim absoluten Nullpunkt	
			Molekularvolum	Dichte
Äthylvalerat	$C_7H_{14}O_2$	570·0°	112·5	1·155
Propylbutyrat	—	599·6	115·4	1·127
Chlor	Cl_2	419·0	33·4	2·116
Chloroform	$CHCl_3$	533·0	59·4	2·004
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	457·7	50·2	1·283
Chlorkohlenstoff	CCl_4	557·3	72·7	2·112
Allylchlorid	C_3H_5Cl	513·7	59·6	1·282
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	525·7	62·0	1·592
Äthylenchlorid	—	559·9	59·4	1·662
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	633·4	79·5	1·414
Brom	Br_2	575·0	39·4	4·059
Äthylbromid	C_2H_5Br	499	55·1	1·978
Schweflige Säure	SO_2	428·4	31·0	2·065
Schwefelkohlenstoff	CS_2	545·4	45·0	1·689
Phosphortrichlorid	PCl_3	558·5	65·8	2·084
Siliciumtetrachlorid	$SiCl_4$	503·0	83·1	2·044
Fluorbenzol	C_6H_5F	559·5	70·6	1·360

Tabelle 5.

Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur bekannt ist, die aber dem Normalgesetz nicht folgen.

Name	Formel	Kritische Temperatur	Korrespondierende Temperatur	Beim absol. Nullpunkt	
				Molekularvolum	Dichte
Benzol	C_6H_6	560·8°	547°	66·4	1·140
Hexan	C_6H_{14}	507·5	525	96·1	0·895
Methylalkohol	CH_4O	508·3	536	29·8	1·074
Äthylalalkohol	C_2H_6O	513·5	596	44·9	1·024
Propylalkohol	C_3H_8O	531·8	615	58·1	1·033
Allylalkohol	C_3H_6O	544·9	613	53·0	1·094
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	485·0	517	45·3	1·324
Zinntetrachlorid	$SnCl_4$	591·7	552	87·0	2·989

Tabelle 6.

Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur bekannt ist, und die, wie vorausgesetzt werden soll, dem Normalgesetz folgen.

Name	Formel	Kritische Temperatur	Beim absoluten Nullpunkt	
			Molekularvolum	Dichte
Untersalpetersäure	N_2O_4	444·2°	43·7	2·105
Ammoniak	NH_3	404·0	18·0	0·944
Methylamin	CH_5N	428·0	31·4	0·987
Dimethylamin	C_2H_7N	436·0	46·5	0·968
Äthylamin	—	450·0	45·4	0·991
Trimethylamin	C_3H_9N	433·5	63·0	0·937
Propylamin	—	491·0	59·6	0·990
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	489·0	74·0	0·986
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	532·0	102·8	0·983
Methylchlorid	CH_3Cl	414·5	36·4	1·385

Name	Formel	Kritische Temperatur	Beim absoluten Nullpunkt	
			Molekularvolum	Dichte
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	518·0	46·2	1·833
Jodbenzol	C_6H_5J	721·0	90·4	2·251
Amylen	C_5H_{10}	474·0	77·7	0·901
Methyläthyläther	C_3H_8O	441·0	58·2	1·031

Tabelle 7.

Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur unbekannt ist. Die korrespondierende Temperatur ist mit Hilfe des Ausdehnungskoëffizienten und zwei Volumbeobachtungen berechnet. Soweit sie dem Normalgesetz folgen, stellt die berechnete Temperatur die kritische Temperatur der Flüssigkeit dar.

Name	Formel	T_1	Beim absoluten Nullpunkt	
			Molekularvolum	Dichte
Ameisensäure	CH_2O_2	580°	28·9	1·592
Phenol	C_6H_6O	682	70·3	1·337
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	651	72·5	1·021
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	611	70·4	1·250
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	642	85·6	1·028
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	631	85·8	1·189
Xylol	C_8H_{10}	640	96·6	1·097
Äthylbenzol	C_8H_{10}	632	96·0	1·104
Naphtalin	$C_{10}H_8$	747	102·3	1·251
Terpentin	$C_{10}H_{16}$	656	125·5	1·083
Anilin	C_6H_7N	640	72·6	1·281
Nitrobenzol	$C_6H_5O_2N$	679	82·0	1·500
Chloral	C_2HCl_3O	600	75·9	1·938
Amylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	545	90·6	1·174
Benzoylchlorid	C_7H_5OCl	692	93·0	1·510
Tetrachloräthylen	C_2Cl_4	608	79·2	2·088
Methylbromid	CH_3Br	474	41·6	2·283
Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	638	68·0	2·765
Äthyljodid	C_2H_5J	551	60·5	2·574
Allyljodid	C_3H_5J	588	70·2	2·386
Propyljodid	C_3H_7J	598	75·0	2·260
Schwefelsäure	S_2Cl_2	653	63·4	2·124
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	625	65·4	2·768
Phosphoroxychlorid	$POCl_3$	585	70·1	2·184
Titantetrachlorid	$TiCl_4$	624	85·8	2·208
Methyldisulfid	$C_2H_6S_2$	590	69·2	1·358
Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	535	80·8	1·114
Quecksilber	Hg	2680	14·0	14·29

Bezeichnet man den kritischen Druck mit p_1 und nimmt die Flüssigkeiten, für welche dieser Druck beobachtet und in Atmosphären ausgedrückt ist, so erhält man folgenden Mittelwert:

$$\frac{p_1 V_0}{T_1} = 5·68.$$

In der früher genannten Abhandlung habe ich für das kritische Volum V_1 gefunden:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = 21{\cdot}30.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{V_1}{V_0} = 3{\cdot}75.$$

Dieser Wert ist etwas grösser, als der früher von mir gefundene, welcher nämlich **3·55** war.

Allgemeines Gesetz.

Fragt man nun, ob die oben berechneten Molekularvolumina irgend eine allgemeine Gesetzmässigkeit zeigen, so muss dies verneinend beantwortet werden. Man kann dies auch nicht erwarten, da das Volum der Molekel ebenso wie die kritische Temperatur der Flüssigkeit, ihr Siedepunkt und Schmelzpunkt von der Stellung abhängt, welche die Atome in der Molekel einnehmen. Zu einem eingehenderen Studium hierüber sind indes die berechneten Werte nicht genau genug, wenn sie auch wahrscheinlich nicht über 4 % von den wahren Werten abweichen.

Das Molekularvolum beim absoluten Nullpunkt ist nur ein scheinbares Volum, indem das Atom verschiedene Volumbeträge je nach seiner Stellung annehmen kann. Ein schlagendes Beispiel hierfür ist der Kohlenstoff, dessen Atomvolum im Diamant durch die Zahl 3·4 ausgedrückt werden kann, während es in den hier berechneten Flüssigkeiten eine Grösse hat, die um 7·2 liegt.

Will man das Annäherungsgesetz aufstellen, dass das Molekularvolumen gleich der Summe der Atomvolumina ist, so zeigen die Zahlen, dass, wenn man das Atomvolum von C als Einheit wählt, man die Atomvolumina von O und N gleich der Einheit, das von H als die Hälfte, und die von Cl, P, S, As, Si als 2·25 Einheiten setzen kann; dasjenige von Br zu 3 und von J zu 3·75 Einheiten. Dividiert man nun die Summe dieser Atomvolumina in das Molekularvolum, so findet man Zahlen, die verschieden sind und somit zeigen, dass das Volum des Atoms verschiedene Grösse in den verschiedenen chemischen Zusammensetzungen hat. Als Beispiel seien die folgenden Gruppen angeführt.

Atomvolumen.

Name	-formiat	-acetat	-propionat	-butyrat	-valerat
Methyl-	7·55	7·22	7·04	7·15	7·10
Äthyl-	7·30	7·28	7·17	7·14	7·03
Propyl-	7·33	7·18	7·16	7·21	
Butyl-		7·24			
Amyl-	7·27				

	Atomvolum
Äthylalkohol.	7·48
Äthylchlorid	7·44
Äthylbromid	7·35
Äthyljodid	7·33
Propylalkohol	7·26
Propyljodid	7·32
Amylalkohol	7·13
Amylchlorid	7·11
Diallyl	7·89
Allylalkohol	7·57
Allylchlorid	7·69
Allyljodid	7·59
Benzol	7·38
Chlorbenzol	7·40
Jodbenzol	7·38

Über kolloidales Kadmium.

Von

G. Bredig.

Wenn man auf chemischem Wege durch Reduktionsmittel kolloidale Metalle in Wasser gewinnen will, so ist es wohl von vornherein klar, dass dies für die wasserzersetzenden Metalle besonders schwierig sein dürfte, da ja alsdann auch das Potential (gemessen als elektromotorische Kraft) des angewandten Reduktionsmittels über dem des Wasserstoffgases (bei 1 Atm.) stehen muss und daher das Wasser meist schon direkt von dem Reduktionsmittel zersetzt werden kann. Nur bei sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten der Wasserzersetzung und grosser Reaktionsgeschwindigkeit der Metallabscheidung durch das Reduktionsmittel wird man in der Lage sein, wässerige Kolloide von Metallen zu erhalten, welche unedler als Wasserstoffgas sind. Dementsprechend hat man bisher auf chemischem Wege wohl die wässerigen kolloidalen „Lösungen“ von Gold, Platin, Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer und Wismut erhalten, deren elektromotorische Kraft kleiner ist, als die des Wasserstoffs, niemals aber meines Wissens bisher von Metallen, welche wie das Kadmium unedler sind als Wasserstoff.

Dagegen ist es mir gelungen, mit Hilfe einer vor längerer Zeit[1]) angegebenen Methode durch Zerstäubung einer Kadmiumkathode im elektrischen Lichtbogen unter Wasser tiefbraune, filtrierbare, kolloidale Kadmiumflüssigkeit zu erhalten. Unter luftfreiem, reinem Wasser (Leitf. 2×10^{-6}) bildet man in einer gutgekühlten Krystallisierschale von 150 ccm Inhalt zwischen zwei Kadmiumstäben von ca. 7 mm Dicke mit freier Hand einen Lichtbogen von 5—10 Amp. und 30—40 Volt. Man erhält alsdann nach dem Filtrieren eine tiefbraune Flüssigkeit, welche sich beim Stehen an der Luft in einigen Stunden, schneller beim Schütteln oxydiert. Bei Luftabschluss hält sich das kolloidale Kadmium sehr lange, namentlich nach Zusatz von etwas Gelatine.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, 951. — Zeitschrift f. Elektrochemie 4, 514. 547.



Wie alle Kolloide, ändert es seinen Zustand bei Zusatz von Elektrolyten, wie $NaOH$, $BaCl_2$, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, $CH_3.CO_2H$, HCl, H_2SO_4 u. s. w.; indem es seine Farbe von Braun in Blaugrau verändert und schliesslich flockig koaguliert. Durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter H_2O_2-Lösung wird es in obengenannten Säuren sofort gelöst, ebenso ohne H_2O_2-Zusatz in verdünnter Salpetersäure und schwefliger Säure. Aus letzterer fällt es nach einiger Zeit infolge der Zersetzung des gebildeten Hydrosulfits als Sulfid aus.

Entsprechend seiner leichten Oxydierbarkeit und starken Lichtabsorption hat O. Knoblauch[1]) an diesem Kadmiumkolloid sehr starke lichtelektrische Reaktion erhalten.

Auch Zink wurde nach der elektrischen Zerstäubungsmethode gelegentlich einmal vorübergehend kolloidal erhalten, ist aber natürlich in diesem Zustande noch viel instabiler, als Kadmium.

---

[1]) Archiv f. wiss. Photogr. 1, 216.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, Oktober 1899.

Über kolloidale Lösungen.

Bemerkung zu den Abhandlungen der Herren Stoeckl, Vanino und Stark[1]).

Von

G. Bredig und **A. Coehn.**

Aus einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Mitteilung der Herren Stoeckl und Vanino, kann leicht die irrige Meinung entstehen, dass diese Herren trotz der schönen, von ihnen nicht zitierten Arbeit von Barus und Schneider[2]) zum erstenmal die heterogene Struktur kolloidaler Metalllösungen sicher nachgewiesen hätten. Dieselben scheinen sich in völliger Unkenntnis von Arbeiten zu befinden, welche bereits längst mit denselben Methoden diese Heterogenität nachgewiesen haben.

1. Der optische Nachweis der Heterogenität kolloidaler Lösungen mit Hilfe der polarisierten Lichtdiffusion ist bereits in einer ausführlichen Arbeit von Linder und Picton[3]) enthalten, welche von den Herren Stoeckl und Vanino nicht erwähnt wird.

2. Der Anhang über Metallsulfide von Stoeckl und Vanino, S. 111—112, enthält keine einzige neue Thatsache, wie ein Blick in diese Zeitschr. **9,** 523 beweist.

3. Auch für die kolloidalen Metallflüssigkeiten, sowohl für die chemisch, wie für die elektrisch hergestellten, ist die Heterogenität auf Grund der Versuche mit dem Nicol bereits 1898 durch eine Mitteilung[4]) in einer weit verbreiteten Zeitschrift ausgesprochen worden, von welcher die Herren Stoeckl und Vanino nur aus einem Referat der Naturw. Rundschau Kenntnis genommen haben. Es heisst in jener Mitteilung wörtlich:

---

[1]) Diese Zeitschr. **30,** 98 (1899). — Wied. Ann. **68,** 117. 618.

[2]) Diese Zeitschr. **8,** 278 (1891).

[3]) Journ. of chem. Soc. **61,** 137. 148 (1892); **67,** 63 (1895). — Diese Zeitschrift **9,** 523 (1892); **17,** 184 (1895).

[4]) G. Bredig, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 951; siehe auch Zeitschr. f. Elektrochemie **4,** 514. 547.

„Die durch elektrische Zerstäubung erhaltenen kolloidalen tiefgefärbten Flüssigkeiten (*Ag*, *Pt*, *Au*) wurden auf Anregung des Vortragenden von einem im Mikroskopieren kleinster Gegenstände sehr geübten Beobachter, Herrn Swingle, in dankenswerter Weise mikroskopisch untersucht und in keinem Falle heterogene Teilchen entdeckt, während man bei der angewandten Vergrösserung noch Teilchen von der Grössenordnung der Lichtwellen ($0{\cdot}5\,\mu$) hätte entdecken können. Trotzdem ist der Vortragende der Ansicht, dass es sich hier um heterogene Systeme feinster Struktur handelt, was er dadurch beweist, dass intensives Bogen- oder Sonnenlicht in diesen im durchfallenden Lichte völlig klaren Flüssigkeiten einen diffusen Lichtkegel erzeugt, welcher zum Unterschiede von fluoreszierenden klaren Flüssigkeiten nahezu völlig polarisiertes Licht bei der Untersuchung mit dem Nicolschen Prisma aufwies. Es handelt sich hier also um dieselben Erscheinungen an Wasser- und Staubnebeln, die nach Clausius, Tyndall, Soret, Brücke u. a. die prachtvollen Farben des Himmelsblau, der Abenddämmerung, besonders zur Zeit der vulkanischen Krakataua-Ausbrüche (Kiessling), sowie die Farbe der Seen und des Meeres, kurz die Farbe fein getrübter Medien, hervorrufen. Dieselben Polarisationserscheinungen des diffusen Lichtes hat der Vortragende übrigens auch in den auf chemischem Wege von Zsigmondy, v. Meyer und Lottermoser erhaltenen Gold-, Silber- und Quecksilberflüssigkeiten beobachtet, ebenso auch Linder und Picton in ihrer vortrefflichen Untersuchung über die Kolloide, besonders bei As_2S_3."

Auf das grosse Lichtabsorptionsvermögen der Metalle ist in jener Mitteilung auch bereits hingewiesen.

Neu ist in der Arbeit von Stoeckl und Vanino nur der Nachweis, dass die Polarisation des diffus in den kolloidalen Metallflüssigkeiten reflektierten Lichtes eine elliptische ist. Wenn sie aber daraus auf die metallische Natur der Suspension schliessen, so muss man hierzu doch den Einwand machen, dass auch Nichtmetalle das Licht elliptisch polarisiert[1]) reflektieren können.

4. Bei Erwähnung der Überführung suspendierter Teile durch den elektrischen Strom finden die Herren Stoeckl und Vanino den „ganzen Litteraturnachweis" zusammengestellt in L. Grätz: Elektrische Endosmose u. s. w. in Winkelmanns Handbuch der Physik III. Dorther entnehmen sie die „zwei hauptsächlichsten Gesetze, welche hier in Be-

[1]) Vergl. Auerbach, Kanon der Physik, Seite 476.



tracht kommen." Man hat sich aber auch noch nach dem Erscheinen der Zusammenstellung von Grätz (1893) mit dem Gegenstande beschäftigt, und es gelang, die Erscheinungen unter einem allgemeinen Gesichtspunkte zusammenzufassen[1]), was den Herren Verfassern wohl entgangen ist.

5. Ein Beweis für die Natur der Metalllösungen als Suspensionen wird darin erblickt, dass sie die Erscheinung der elektrischen Überführung bieten. In einer Arbeit[2]), die freilich auch nach dem Erscheinen des obigen Handbuches verfasst ist und daher das Schicksal hatte, von den Herren Verfassern übersehen zu werden, ist der Nachweis geführt worden, dass auch Kolloide das Phänomen der Überführung zeigen. Die Versuche wurden in München aus Anlass der Hauptversammlung der elektrochemischen Gesellschaft vorgeführt. Am Schlusse der Arbeit findet sich der Punkt erwähnt, welcher nach Ansicht des einen von uns (C.) wohl das entscheidende Kriterium für den Unterschied zwischen kolloidaler Lösung und Suspension bieten würde: ein Kolloid hat einen wenn auch geringen osmotischen Druck, diffundiert also, während bei einer Suspension davon nicht wohl die Rede sein kann.

6. Die sogenannte „Pseudofällung und Flockenbildung" ist von anderer Seite viel eingehender untersucht worden als von Herrn Stark[3]). Seine Theorie, dass die Abscheidung gelöster Luft an den suspendierten Teilchen die Ursache der Sedimentierungserscheinungen sei, ist nicht stichhaltig.

Vor allen Dingen erklärt diese Theorie von Stark den tiefgreifenden Unterschied in der fällenden Wirkung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, den Bodländer[4]), Linder und Picton[5]), Lottermoser[6]) u. a.[7]) festgestellt haben, in keiner Weise. Auch ist die Löslichkeitsverminderung der Luft durch die geringfügigen Elektrolytzusätze, welche schon Ausflockung hervorrufen, viel zu klein (schon $^1/_{1000}$-norm. Säuren wirken fällend auf gewisse Kolloide), um zur Erklärung zu dienen.

Besonders aber wird die Starksche Theorie auch durch Versuche widerlegt, welche der eine von uns (B.) angestellt hat:

Die elektrisch hergestellten kolloidalen Flüssigkeiten von Gold, Silber und Platin wurden unter der Luftpumpe von ihrem Gasgehalt

[1]) Coehn, Wied. Ann. 64, 217 (1898).
[2]) Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 63 (1897).
[3]) Wied. Ann. 68, 117 u. 618.
[4]) Diese Zeitschr. 12, 685 (1893).
[5]) Loc. cit. und Diese Zeitschr. 17, 184 (1895).
[6]) Journ. f. prakt. Chemie (2) 56, 241.
[7]) Bredig, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, loc. cit.

befreit. Es entwichen reichlich Gasblasen, und nach der Theorie von Stark hätte diese Gasentwickelung eine „Pseudofällung“ d. h. Koagulation der kolloidalen Flüssigkeit bewirken müssen. Statt dessen zeigten die kolloidalen Flüssigkeiten beim Auspumpen keine Fällung und hatten, nachdem sie von Luft befreit waren, noch immer die Fähigkeit behalten, mit ausgekochter verdünnter Schwefelsäure zu koagulieren. Die Starksche „Theorie“ ist also hier nicht bestätigt worden, denn die Koagulation ist unabhängig vom Gasgehalte. Die von Herrn Stark benutzten Zinkchloridlösungen sind besonders ungeeignet zu derartigen Versuchen, da sie beim Verdünnen mit Wasser durch Hydrolyse leicht flockiges Zinkhydroxyd abscheiden, namentlich, wenn sie, was häufig vorkommt, etwas basisches Chlorid enthalten. Natürlich reissen solche Niederschläge andere suspendierte und eventuell kolloidale Trübungen mit nieder, was längst in der Technik, z. B. zum Klären von Säften benutzt wird. Das sich an solchen Flocken dann eventuell ausgeschiedene Luftblasen ansetzen, ist eine alte Thatsache[1]) und hängt entgegen Herrn Starks Ansicht nach obigen Einwänden nicht mit dem wesentlichen Teile der Fällungserscheinungen von Kolloiden zusammen.

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 566—585.

Leipzig und Göttingen, November 1899.

Über die Hydrolyse der Salzlösungen.

Von

Ludwik Bruner.

Die interessante Abhandlung von H. Ley[1]) veranlasst mich einige Versuche über denselben Gegenstand hier mitzuteilen, die ich seinerzeit im chemischen Laboratorium der Universität zu Dorpat auf Anregung von Prof. Tammann angestellt habe, und an deren Veröffentlichung in deutscher Sprache ich aber später verhindert wurde. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in der chemischen Abteilung der Warschauer Gesellschaft zur Förderung des Handels und der Industrie vorgetragen worden, und ein Auszug davon erschien im Protokoll der Sitzung in polnischer Sprache[2]).

Zur Bestimmung der hydrolytischen Zersetzung benutzte ich ausschliesslich die optische Methode der Zuckerinversion. Die Zuverlässigkeit dieser Methode ist in der Abhandlung von H. Ley bereits hervorgehoben. Die zu untersuchenden Salzlösungen wurden im Ostwaldschen Thermostat mit gleichem Volum einer Zuckerlösung erwärmt und in passenden Zeitintervallen ein Teil der Lösung herauspipettiert und nach raschem Abkühlen durch Eiswasser auf seine Drehung untersucht. Die gewählte Temperatur war 40·0°, da ich durchschnittlich konzentriertere Lösungen genommen habe, als es H. Ley gethan hat. Die Berechnung wurde in bekannter Weise ausgeführt; aus jeder Versuchsreihe wurde die Geschwindigkeitskonstante $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ berechnet und daraus die Konzentration der Wasserstoffionen bestimmt, folglich auch der Grad der hydrolytischen Zersetzung in Prozenten.

Die Salzlösungen sind entweder durch Lösen von Salzen, die durch wiederholte Krystallisation gereinigt wurden, oder durch Lösen von Hydroxyden in berechneter Menge der betreffenden Säure hergestellt worden[3]). Es sind im ganzen 23 Chloride, 10 Nitrate und 3 Sulfate untersucht worden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 2, 193 (1899).

[2]) Wszechswiat 1893, Nr. 23, 365.

[3]) Die seltenen Erden (Ceriumchlorid, Erbiumchlorid) sind mir von Professor Tammann aus seiner Kollektion, die für seine ausgedehnte Untersuchung über Dampfspannung von Salzlösungen verwendet wurde, gütigst überlassen worden.

Ich lasse jetzt die Ergebnisse folgen, wie ich sie vor sechs Jahren ausgesprochen habe.

1. Die Chloride der vierwertigen Elemente sind am stärksten hydrolysiert. Zinnchlorid ($SnCl_4$) ist bei $v = 8$ bereits vollkommen zersetzt. Zirkonchlorid ($ZrCl_4$) ist bei $v = 64$ bis $v = 100$ zu ca. 35 % zersetzt.

2. Den vierwertigen kommen nach die Salze des Eisens, des Aluminiums, des Urans und des Berylliums, bei denen die hydrolytische Zersetzung meistens auch ganz bedeutend ist. Es ist nämlich gefunden worden:

v	% hydrolytisch zersetzt
	$FeCl_3$.
8	7·9
12	11·2
16	12·8
20	14·7
	UO_2Cl_2.
20	5·0
40	6·4
60	8·0
	$UO_2(NO_3)_2$.
12	3·3
20	4·5
40	6·0
	$UO_2.SO_4$.
20	2·9
40	3·3
60	4·2
	$AlCl_3$.
4	3·3
8	2·9
32	2·9
	$Al(NO_3)_3$.
8	2 4
16	2·4
32	2·4
	$Al_2.(SO_4)_3$.
12	1·3
20	1·4
40	1·7
	$BeCl_2$.
12	2·1
20	2·2
40	2·2

v	% hydrolytisch zersetzt
	$Be(NO_3)_2$.
10	1·8
20	1·8
40	1·9
	$BeSO_4$.
4	0·52
12	0·58
20	0·68

3. Für andere Salzlösungen sind die Zahlen viel kleiner als 1%. Die hydrolytische Zersetzung ist nicht nachweisbar in Lösungen von Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Manganchlorür, Kobaltchlorür, Cerochlorid, Erbiumchlorid, Silbernitrat, Manganonitrat, Kobaltnitrat.

Auch die für die alkalischen Erden gefundenen Zahlen ($BaCl_2$, $SrCl_2$ ca. 0·02%, $CaCl_2$ ca. 0·04%, $MgCl_2$ ca. 0·07%) sind zu klein, um daraus mit Sicherheit auf hydrolytische Zersetzung schliessen zu können.

4. Aus den für Uran-, Aluminium- und Berylliumsalzen mitgeteilten Zahlen geht hervor, dass die Chloride am stärksten, dann die Nitrate, die Sulfate aber am wenigsten hydrolytisch zersetzt sind.

Vergleicht man die von mir erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen der Untersuchung von H. Ley, so sieht man, dass sie in vollem Einklang sind. Ich entnehme der Zusammenfassung von H. Ley die Punkte, die auch durch meine Untersuchung bestätigt worden sind. 1. Lithiumsalze invertieren nicht merklich und verhalten sich den anderen Alkalimetallsalzen völlig analog. 2. Berylliumsalze sind ziemlich stark hydrolytisch gespalten und invertieren erheblich und regelmässig. Die Salze der der Nebenserie angehörenden Metalle: Magnesium und Zink, verhalten sich von echten Neutralsalzen wenig verschieden. . . . . 3. Aluminiumsalze sind wie Berylliumsalze, doch bedeutend stärker hydrolysiert. Wesentlich verschieden verhalten sich die Salze der Metalle der seltenen Erden. Die Chloride des Cers, Lanthans, des Erbiums invertieren nur gering und ähnlich wie die Salze der stärksten Basen.

In den Aluminium- und Berylliumsalzen ist auch von H. Ley nachgewiesen worden, dass die Sulfate schwächer invertieren, als die Chloride[1]). Dem Zweifel H. Leys, „ob diese Erscheinung in dem geringen Prozentsatz der hydrolytischen Spaltung des Sulfats gegenüber dem Chlorid ihren Grund hat", kann ich nicht beipflichten. Ich habe

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 2. 218 (1899).

direkt die invertierende Wirkung der Uranyl-, Beryllium- und Aluminiumsulfate mit der Wirkung reiner Schwefelsäure entsprechender Konzentration verglichen und halte den Schluss, dass die genannten Sulfate weniger als die Chloride hydrolytisch gespalten sind, für sicher berechtigt. Der Unterschied ist ja nicht unbedeutend, obgleich — wie es H. Ley ganz richtig betont — die Hydrolyse von derselben Grössenordnung ist.

Da die elektrolytische Dissociation des Wassers mit steigender Temperatur stark zunimmt, so sollte durch Temperaturerhöhung die Hydrolyse begünstigt werden. So ist von H. Ley experimentell für Aluminiumchlorid gefunden worden[1]):

v	% Hydr. $t = 76{\cdot}8$	% Hydr. $t = 99{\cdot}7$
32	4·72	8·04
64	6·09	13·2

Bei $t = 40^\circ$ und $v = 32$ ist die Hydrolyse zu 2·9 % von mir bestimmt worden.

Für Berylliumchlorid bei $v = 64$ findet H. Ley die Hydrolyse gleich 5·18 %[2]) ($t = 99{\cdot}7^\circ$); bei der nicht sehr verschiedenen Konzentration $v = 40$ ist die Hydrolyse bei $t = 40^\circ$ nur gleich 2·2 %. Der oben ausgesprochene Satz ist also durchaus experimentell bestätigt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 255 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **30**, 222 (1899).

Krakau, II. chemisches Laboratorium der Jagell. Universität.

Über die Beziehung zwischen den Dissociationskonstanten schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze.

Von

James Walker.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) habe ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Cormack gezeigt, dass man ziemlich genaue Dissociationskonstanten für sehr schwache Säuren direkt aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmen kann, wenn man dafür sorgt, dass die Leitfähigkeit des Verdünnungswassers den Wert $\varkappa = 0{\cdot}7 \times 10^{-6}$ nicht übersteigt. Eine Leitfähigkeit von dieser Grössenordnung rührt beinahe ausschliesslich von der atmosphärischen Kohlensäure her, wie aus den Einzelheiten unserer Arbeit hervorgeht, und daher kann man, wenn einmal die Dissociationskonstante der Kohlensäure bekannt ist, die nötige Korrektion für das Leitvermögen des Wassers in anderen Fällen anbringen.

Folgende Tabelle enthält die von uns aus der Leitfähigkeit bei 18° bestimmten Dissociationskonstanten, sowie zum Vergleich diejenige der Essigsäure.

Säure	$\varkappa \times 10^{10}$
Essigsäure, $C_2H_3O_2—H$	180000
Kohlensäure, $HCO_3—H$	3040
Schwefelwasserstoff, $HS—H$	570
Borsäure, $H_2BO_3—H$	17
Cyanwasserstoff, $CN—H$	13
Phenol, $C_6H_5O—H$	1·3

Nun ist es möglich, nach Arrhenius die Dissociationskonstanten schwacher Säuren aus dem Grad der Hydrolyse ihrer Alkalisalze in einfacher Weise zu berechnen, vorausgesetzt dass der Dissociationsgrad des reinen Wassers bekannt ist. Eine solche Rechnung hat van Laar[2])

[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 208; Einzelheiten in Journ. Chem. Soc. 77, 5 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. 12, 742 (1893).

gemacht, indem er die Versuche von Shields über Hydrolyse[1]) zu Grunde gelegt hat. Die von ihm für 25° berechneten Zahlen, nämlich:

	$\varkappa \times 10^{-10}$
Cyanwasserstoff	310
Phenol	42

sind jedoch etwa dreissigmal grösser als die von uns bestimmten Konstanten. Dieser Mangel an Übereinstimmung hat seinen Ursprung darin, dass die dissociierte Menge des Wassers damals nicht mit Sicherheit bestimmt war, und hat zwar van Laar $\alpha = 6{\cdot}2 \times 10^{-7}$ in seiner Rechnung adoptiert[2]), statt dem seitdem genau bestimmten Wert $\alpha = 1{\cdot}09 \times 10^{-7}$ Mol pro Liter[3]).

Die van Laarsche Zahl für Cyanwasserstoff gewann deshalb an Wahrscheinlichkeit, dass sie ziemlich genau einige von Ostwald beobachtete Leitfähigkeiten wiedergab. Da aber diese Beobachtungen datieren aus dem Jahr 1885, wo der Einfluss des Verdünnungswassers auf die Leitfähigkeit nicht genügend in Betracht gezogen wurde, so ist die Übereinstimmung nur zufällig.

Morgan[4]) hat die Dissociationskonstante der Blausäure aus elektrometrischen Beobachtungen hergeleitet und dabei den Wert $\varkappa \times 10^{-10} = 264$ in guter Übereinstimmung mit van Laar und Ostwald gefunden. Auch hier ist die Übereinstimmung auf Zufall zurückzuführen und rührt wahrscheinlich daher, dass die von Morgan und von Ostwald benutzten Lösungen von beinahe demselben Grad der Reinheit waren.

Der Grad der Hydrolyse des Alkalisalzes einer schwachen Säure wird aus der Dissociationskonstante der Säure mittels folgender Formel berechnet (vergl. z. B. van Laar, van't Hoff, a. a. O.).

$$\frac{x^2}{(1-x)\,v} = \frac{(1{\cdot}09 \times 10^{-7})^2}{\varkappa}.$$

Hier bedeutet x der hydrolysierte Anteil des Salzes, und v die Verdünnung in Litern.

Für die Alkalisalze des Phenols in Zehntelnormallösung haben wir z. B.:

$$\frac{x^2}{(1-x)\,10} = \frac{1{\cdot}2 \times 10^{-14}}{1{\cdot}3 \times 10^{-10}},$$

also $x = 0{\cdot}03$. In dieser Gleichung gilt die Zahl $1{\cdot}2 \times 10^{-14}$ für 25°,

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).
[2]) Vergl. Bredig, Diese Zeitschr. **11**, 830 (1893).
[3]) Vergl. van't Hoff, Vorlesungen I, 127 (1898).
[4]) Diese Zeitschr. **17**, 530 (1895).

während die Dissociationskonstante des Phenols bei 18° bestimmt wurde. Jedoch haben die Dissociationskonstanten der schwachen Kohlenstoffsäuren gewöhnlich sehr kleine Temperaturkoëffizienten[1]), so dass man die Hydrolyse bei einer Temperatur aus der Dissociationskonstante bei einer benachbarten Temperatur berechnen darf, ohne bedeutende Fehler zu begehen.

Wir erhalten also folgende Werte für den Grad der Hydrolyse in Zehntelnormallösung bei 25°.

Salz	Hydrolyse
Natriumacetat, CH_3COONa	0·008%
Natriumbikarbonat, $NaHCO_3$	0·06
Natriumsulfhydrid, $NaHS$	0·14
Natriummetaborat, $NaBO_2$ oder NaH_2BO_3	0·84
Natriumcyanid, $NaCN$	0·96
Natriumphenolat, C_6H_5ONa	3·0

Die entsprechenden Kaliumsalze sind als gleich hydrolysiert anzunehmen.

Nun hat Shields[2]) die Hydrolyse in Lösungen von folgenden Salzen aus der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats bei 24·2° bestimmt: CH_3COONa, KCN, C_6H_5ONa, $Na_2B_4O_7$. Für die drei ersten Salze sind die Werte in Zehntelnormallösung direkt mit den obigen vergleichbar; für Natriumpyroborat ist eine kleine Umrechnung nötig.

Kahlenberg und Schreiner[3]) haben nämlich gezeigt, dass verdünnte Lösungen des Metaborats $NaBO_2$ dieselben Eigenschaften wie äquivalente Lösungen von $(NaOH + H_3BO_3)$ besitzen; während verdünnte Lösungen des Pyroborats $Na_2B_4O_7$ sich genau wie äquivalente Lösungen von $2(NaOH + 2H_3BO_3)$ verhalten. Nun ist von mir experimentell bewiesen worden[4]), dass wenn Säure und Basis in nichtäquivalenten Mengen zugegen sind, der Ausdruck:

$$\frac{(\text{Säure}) \times (\text{Basis})}{(\text{Salz})}$$

konstant bleibt. Wenn wir also, wie beim Pyroborat, die doppelte Menge Säure in demselben Volumen Wasser nehmen, so sinkt die freie Menge Basis, d. h. der Grad der Hydrolyse, auf die Hälfte, da die

[1]) Vergl. Jahn, Diese Zeitschr. **16**, 72 (1895). — Euler, Diese Zeitschr. **21**, 287 (1896). — Baur, Diese Zeitschr. **23**, 409 (1897. — Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3066.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).

[3]) Diese Zeitschr. **20**, 547 (1896).

[4]) Diese Zeitschr. **4**, 319 (1889).

Menge Salz bei schwacher Hydrolyse annähernd konstant ist. Der Grad der Hydrolyse in Zehntelnormallösung von $Na_2B_4O_7 = 2(NaOH + 2H_3BO_3) = 2(NaH_2BO_3 + H_3BO_3)$ ist also $0{\cdot}84/2 = 0{\cdot}42\,\%$. Die von Shields gegebene Zahl bezieht sich aber auf eine Zehntelmolekularnormallösung von $Na_2B_4O_7$, d. h. auf eine Fünftelnormallösung von $NaH_2BO_3 + H_3BO_3$. Da nun der Grad der Hydrolyse im Verhältnis der verkehrten Quadratwurzel der Verdünnung steht, so ist die berechnete Zahl für die Shieldssche Lösung $0{\cdot}42 \div \sqrt{2} = 0{\cdot}30$.

Für die Fälle, wo der Vergleich möglich ist, haben wir nun folgende Zahlen, welche den Grad der Hydrolyse bei der Verdünnung 10 darstellen. In der ersten Spalte sind die Versuchsergebnisse von Shields; die zweite Spalte enthält die aus den Dissociationskonstanten berechneten Werte.

	Gefunden	Berechnet
Natriumacetat	0·008%	0·008%[1])
Borax	ca. 0·5	0·3
Kaliumcyanid	1·1	0·96
Kaliumphenolat	3·0	3·0

Die Übereinstimmung darf als befriedigend betrachtet werden. Für Borax zeigen die Zahlen die grösste Abweichung. Wie Shields aber selbst bemerkt, ist hier wegen Schwierigkeiten bei der Titration der aus der Verseifungsgeschwindigkeit bestimmte Wert wenig sicher. Die Übereinstimmung würde wahrscheinlich noch besser sein, wenn sich alle Grössen auf genau dieselbe Temperatur bezögen. Immerhin liefern sie einen neuen Beweis, dass der Dissociationsgrad des reinen Wassers innerhalb sehr enger Grenzen endgültig bestimmt ist.

In einer jüngst erschienenen Abhandlung hat Hantzsch[2]) einige Daten über die Dissociationskonstanten der Phenole und die Hydrolyse ihrer Alkalisalze veröffentlicht. Für Phenol selbst giebt er folgenden Wert an: $\varkappa \times 10^{10} = 50$ bei 25°, etwa vierzigmal grösser als der von uns bestimmte Wert. Aus der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats bei 25° durch Natriumphenolat fand er, dass dieses Salz bei der Verdünnung 100 eine Hydrolyse von 8·8 % erlitt. Aus seiner Dissociationskonstante berechnet sich ganz abweichend eine Hydrolyse von etwa 1·5 %; aus der unserigen eine Hydrolyse von 9·1 %, also in befriedigender Übereinstimmung mit dem von Hantzsch gefundenen Werte.

In äquivalenten Lösungen der Natriumsalze schwacher Säuren verhalten sich die Grade der Hydrolyse angenähert proportional den rezi-

[1]) Vergl. van't Hoff, a. a. O. Seite 129.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3066.

proken Werten der Quadratwurzel der Dissociationskonstanten der entsprechenden Säuren, wie aus der Formel S. 138 ersichtlich. In der von Hantzsch gegebenen Tabelle (a. a. O., S. 3084) fehlt diese Regelmässigkeit. Seine Werte für die Hydrolyse sind aller Wahrscheinlichkeit nach richtig; die Werte der Dissociationskonstanten dagegen unrichtig. Es muss betont werden, dass von der Bestimmung der Dissociationskonstanten von Substanzen wie Phenol aus den Leitfähigkeiten ihrer Lösungen überhaupt nicht die Rede sein kann, wenn das Lösungswasser eine grössere Leitfähigkeit als $\varkappa = 0{\cdot}7 \times 10^{-6}$ besitzt.

Dundee, University College.

Notiz über das elektrochemische Verhalten des Fluorsilbers und des Fluors.

Von

R. Abegg und **Cl. Immerwahr.**

Leitfähigkeitsmessungen an Fluorsilberlösungen sind anscheinend noch nicht angestellt worden. Da die Versuche von Peters[1]) ergeben haben, dass Ferrifluorid einen sehr geringen Dissociationsgrad besitzt, und ein ähnliches Verhalten bei leicht löslichen Verbindungen schwacher Ionen nach den Erwägungen von Abegg und Bodländer[2]) zu erwarten ist, so erschien es uns interessant, aus den Leitfähigkeiten des Silberfluorids, welches sich durch eine abnorm hohe Löslichkeit[3]) (13·5-normal bei 18°) auszeichnet, seine Ionendissociation zu bestimmen, und damit ein Urteil über die Elektroaffinität[2]) des Fluors zu gewinnen. Ein hoher Dissociationsgrad, d. h. eine hohe maximale Ionenkonzentration, eines Elektrolyten, dessen Kation das schwach elektroaffine Silber ist, müsste eine sehr grosse Elektroaffinität des Fluors bekunden.

Die Fluorsilberlösungen wurden durch Auflösen bekannter Mengen gefällten Silberoxyds in Flusssäure[4]) von gemessenem $H^{\cdot}$-Titer bis zu neutraler Reaktion erhalten, durch Wasser auf etwa 1-normal gebracht, der genaue Titer der Lösung mit NH_4NCS nach Vollhard festgestellt und dann in Potenzen von 10 verdünnt.

Die erhaltenen Zahlen, welche keinen Anspruch auf extreme Genauigkeit machen ($\pm 0{\cdot}5\,\%$), zeigt folgende Tabelle, in welcher $1000\,\eta$ die Normalität, Λ die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten in $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ darstellen. Die Leitfähigkeit des zu den Verdünnungen verwendeten Wassers ($7{\cdot}10^{-6}$) ist in üblicher Weise abgezogen. Die Messungen wurden nahe bei 18° gemacht und auf 18° reduziert. Die Dissociationsgrade α sind mittels des Λ-Wertes der unendlich verdünnten Lösung berechnet worden; nach Kohlrausch und Holborn (loc. cit. Seite 200) ergiebt sich dieser aus der Beweglichkeit des Fluors $= Cl - 20 = 45{\cdot}9.10^{-3}$ und des Silbers $55{\cdot}7.10^{-3}$ zu $\Lambda_\infty = 0{\cdot}1016$.

---

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 221 (1898).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

[3]) Nach Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 202. Leipzig 1898.

[4]) Gewöhnliche Säure, welche etwas Kieselflusssäure enthielt.

$1000\,\eta$	Λ_{18°	$100\,\alpha$	$100\,\alpha_{AgNO_3}$
1·21	0·0539	53	58
0·516	0·0662	65	67
0·121	0·0812	80	80
0·0516	0·0875	86	86
0·0121	0·0955	94	93
0·00516	0·1020	—	95
0·00121	0·1140	—	98
0·000516	0·1305	—	98·5

$\Lambda_\infty = 0{\cdot}1016$.

Auffällig ist die über den theoretischen Grenzwert erheblich hinausgehende Leitfähigkeit der drei verdünntesten Lösungen. Obwohl die Werte wegen der hier schon erheblichen Leitfähigkeit des Wassers nicht sehr sicher sind, konnte doch in mehreren Kontrollversuchen diese Überschreitung des Grenzwertes sichergestellt werden. Es liegt demnach in den höchsten Verdünnungen offenbar eine Hydrolyse vor, welche der geringen Elektroaffinität des Ag-Ions entspringt.

Bei der Herstellung der Fluorsilberlösungen wurden noch folgende bemerkenswerte Beobachtungen gemacht: Die vollkommen neutral[1]) reagierende AgF-Lösung nimmt merkliche Mengen Silberoxyd auf und reagiert dann auf Lackmus deutlich alkalisch, während das mit reinem Silberoxyd gesättigte und filtrierte Wasser keine merkliche alkalische Reaktion zeigt. Demnach wird durch Zusatz von AgF zum Wasser die Löslichkeit des Silberoxyds erhöht, statt durch den gleichionigen Zusatz erniedrigt zu werden. Es bildet sich also ein silberhaltiges Komplexion von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $(Ag_2AgOH)^{\cdot}$. Auch eine sehr erhebliche Löslichkeit von $AgCN$ und AgJ beweist die starke Bildung komplexer Silberkationen, wie solche bei $AgNO_3$ analog gefunden worden (vergl. Abegg und Bodländer, loc. cit. S. 480).

Bei höheren Konzentrationen ist AgF nahe identisch dem $AgNO_3$ dissociiert. Um die hieraus, wie aus der Komplexbildung zu folgernde grosse Elektroaffinität des Fluors anderweitig festzustellen, wurde die Zersetzungsspannung des Fluors in bekannter Weise[2]) gemessen. Da

[1]) Diese ganz neutralen Lösungen besitzen die auffallende Eigentümlichkeit, gleichzeitig blaues Lackmuspapier ganz schwach zu röten und rotes Papier ebenso schwach zu bläuen. Wir fanden, dass diese Erscheinung bei Salzen mit einem schwachen Bestandteil besonders deutlich ausgeprägt ist. Die Hydrolyse spielt hierbei eine offenbare, wenn auch uns nicht recht verständliche Rolle.

[2]) Siehe z. B. Le Blanc, Diese Zeitschr. 8, 299 (1891) und Bose, Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 153 (1898).

solche Messungen bereits vor längerer Zeit von Prof. Meslans-Nancy im Göttinger physikalisch-chemischen Laboratorium ausgeführt, aber bisher unseres Wissens nicht veröffentlicht wurden, so soll hier nur kurz das Resultat gegeben werden, dass die Zersetzungsspannung des Fluors um etwa + 0·45 Volt die des Chlors übersteigt, somit etwa + 1·75 Volt beträgt[1]). Der Schluss einer sehr grossen Elektroaffinität des Fluors ist somit in erwünschter Weise bestätigt.

Die geringe Dissociation oder Löslichkeit gewisser Fluoride, wie auch die Polymerisation des *HF* selbst, dürfte demnach (vergl. Abegg und Bodländer, loc. cit.) der notorisch sehr grossen Atomaffinität zuzuschreiben sein.

Es sei übrigens bei dieser Gelegenheit hervorgehoben, dass die Schwäche des Silberions sich entgegen einer vielfach vertretenen Ansicht[2]) in dem Dissociationsgrad deutlich ausprägt, wenn man einem Vergleich nur etwas konzentriertere Lösungen zu Grunde legt, bei denen naturgemäss Verschiedenheiten im Dissociationsverhalten am deutlichsten erkennbar sind, während sie sich bei grosser Verdünnung verwischen, um bei unendlicher Verdünnung völliger Gleichheit Platz zu machen.

Aus den Messungen von Kohlrausch[3]) berechnen sich nämlich für 1-normale Lösungen folgender 1×1 wertiger Elektrolyte folgende Dissociationsgrade in %:

HNO_3	82	$NaOH$	73	$LiCl$	63
HCl	79	$NaCl$	68	$K acet$	63
KOH	77	KNO_3	64	$AgNO_3$	58
KCl	76	$KClO_3$	64	AgF	57
NH_4Cl	75	$NaNO_3$	64	$Na acet$	54

Es kann also höchstens von einer gleichen Grössenordnung des Dissociationsgrades die Rede sein, die schwach elektroaffinen Ionen $Ag^{\cdot}$, acet′ ($= CH_3COO'$), auch $Li^{\cdot}$ bewirken eine deutliche Verringerung des Dissociationsvermögens, trotzdem alle obigen Elektrolyte dem gleichen 1×1 wertigen Typus angehören.

---

[1]) Es ist interessant zu bemerken, dass die Zersetzungsspannungen der vier Halogene eine arithmetische Reihe mit der nahe konstanten Differenz von 0·4 Volt bilden.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **5**, 19 (1890); siehe auch Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.), S. 351 u. 467; dagegen z. B. Ostwald, Allgem. Chemie (2. Aufl.). **2**, 791; Bredig, diese Zeitschr. **13**, 201. 202 (1894); Dittrich, ibid. **29**, 463. 464 (1899).

[3]) Kohlrausch und Holborn, loc. cit. Seite 159 ff.

Breslau, November 1899.
Chemisches Laboratorium, Physik.-chem. Abteilung.



Erwiderung auf die „Antwort" des Herrn Wedell-Wedellsborg.

Von

Anton Scheye.

Als ich der Redaktion dieser Zeitschrift meine „Bemerkung[1]) zu der Abhandlung des Herrn Wedell-Wedellsborg über die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen" einsandte, war es nicht meine Absicht, alle Einwendungen, welche von Herrn Wedell-Wedellsborg und anderen Physikern gegen die Maxwellschen Gleichungen oder gar gegen Maxwells Theorie erhoben worden sind, zu erörtern, ich suchte vielmehr nur denjenigen Teil der genannten Abhandlung zu widerlegen, welcher sich auf das aus den Maxwellschen Gleichungen resultierende elektrische Feld des galvanischen Stromes bezieht; dieser Absicht habe ich durch die im Eingange jener Darlegung gebrauchten Worte „unter anderem", wie ich meine, hinreichend Ausdruck gegeben. Auch in der hier vorliegenden Auseinandersetzung will ich mich auf diesen einen Punkt beschränken, in der Erwartung, dass die Diskussion der sonstigen Ausführungen des Herrn Wedell-Wedellsborg von denen aufgenommen werden wird, „welche die elektrischen Gleichungen zu ihrem Spezialstudium gemacht haben."

Es scheint mir, als ob Herr Wedell-Wedellsborg in seiner „Antwort"[2]) gegen die Existenz des elektrischen Feldes eines galvanischen Stromes im wesentlichen zwei Gründe anführt: Erstens, dass die Annahme, der Strom übe elektrische Kräfte aus, mit den experimentell beobachteten Thatsachen nicht übereinstimme, zweitens, dass dieselbe zu inneren Widersprüchen führe. Was den ersten Grund anlangt, so stimme ich insofern mit Herrn Wedell-Wedellsborg überein, als auch ich der Ansicht bin, die erwähnten elektrischen Kräfte müssten, wenn sie wirklich vorhanden sind, durch geeignete Versuchsanordnung nachzuweisen sein; ja ich halte es für eine Pflicht derjenigen Experimentalphysiker, welche die Maxwellschen Gleichungen

---

[1]) Diese Zeitschr. 26, 159 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. 29, 494 (1899).

als Grundlage ihrer Vorstellungen über die elektrischen und magnetischen Vorgänge angenommen haben, entscheidende Versuche in dieser Richtung anzustellen; zu solchen anzuregen, war der ausgesprochene Zweck meiner kurzen Abhandlung[1]) in der Zeitschrift für Mathematik und Physik. Ich halte es daher für überflüssig, bei dieser Frage, die nur durch das Experiment entschieden werden kann, länger zu verweilen.

Anders verhält es sich mit der Ansicht, dass man durch die genannte Annahme zu inneren Widersprüchen geführt werde. Diese Behauptung scheint mir von vorn herein schon dadurch zu widerlegen, dass die Maxwellschen Gleichungen nichts weiter enthalten als eine Formulierung der gegenseitigen Abhängigkeit der Komponenten der elektrischen und magnetischen Kraft. Mit Hilfe dieser Kraftkomponenten kann man aber alle übrigen, in der Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus vorkommenden Grössen definieren, so die Elektrizitätsmenge, die Stromstärke, die elektrische und die magnetische Energie u. s. w. Wenn nun die bekannten sechs Gleichungen sich gegenseitig nicht widersprechen, so kann man auch durch keine Folgerung aus denselben zu inneren Widersprüchen gelangen, solange man sich auf die Gleichungen selbst beschränkt. Nun wird allerdings in der Theorie der Induktion noch das Prinzip der Erhaltung der Energie gebraucht, aber die Maxwellschen Gleichungen sind mit demselben in Einklang, sie können sogar durch Hinzunahme einer Reihe spezieller Hypothesen aus dem Energiesatz abgeleitet werden. Ich will mich jedoch nicht mit dieser allgemeinen Betrachtung begnügen, sondern des näheren zeigen, in welcher Weise in einem speziellen Fall die Umformung des allgemeinen Ausdruckes für die elektrische Energie vorzunehmen ist, eine Umformung, die Herr Wedell-Wedellsborg schon für den Fall des stationären Stromes für unmöglich erklärt; zu diesem Zweck muss ich einiges aus der letztgenannten Abhandlung[2]) wiederholen.

Nach den Maxwellschen Gleichungen besitzt ein konstanter galvanischer Strom ein elektrisches Potential φ, welches folgenden Bedingungen genügt: Im ganzen Raum erfüllt φ die Gleichung $\Delta\varphi = 0$, längs der Berührungsfläche von Leitern (L) und Dielektricis (D) ist die Differenz der Potentialwerte $\varphi_D - \varphi_L =$ konst. Es ergiebt sich hieraus, dass die Folgerung des Herrn Wedell-Wedellsborg, die elektrischen Felder zweier galvanischen Ströme müssten sich innerhalb

[1]) Zeitschr. für Mathematik und Physik 42, 157 (1897).
[2]) a. a. O.

und ausserhalb der Leiter einfach superponieren, die Ströme selbst sich gegenseitig verstärken, unzutreffend ist; man muss vielmehr das Potentialgefälle in den beiden Leitern bereits kennen, um φ nach den angegebenen Bedingungsgleichungen für das Dielektrikum berechnen zu können. Dass für die beiden Stromstärken J_1 und J_2 dabei derselbe Wert zu wählen ist, als wenn jeder der beiden Ströme für sich bestände, kann man folgendermassen erkennen: Ist zunächst nur der Strom J_1 vorhanden, so gilt das Ohmsche Gesetz $J_1 = \frac{E_1}{W_1}$; wird nun noch der zweite Leiter eingeführt, so treten anfangs Induktionserscheinungen auf; wartet man jedoch den stationären Zustand ab, so sind die einzigen sich verändernden Energiearten die chemische und thermische Energie an den Kontaktflächen und die Joulesche Wärme, während die magnetische und die auf Grund der Maxwellschen Gleichungen neu eingeführte elektrische Energie konstant bleiben. Die Energiegleichung wird also in diesem Falle:

$$-J_1 E_1 dt + J_1^2 W_1 dt - J_2 W_2 dt + J_2^2 W_2 dt = 0,$$

welche aus Gründen der Symmetrie offenbar in zwei Teile zerlegt werden kann, deren jeder sich auf einen einzelnen Stromkreis bezieht. Man erhält mithin:

$$J_1 E_1 dt - J_1^2 W_1 dt = 0,$$

oder $J_1 = \frac{E_1}{W_1}$, wie vorher.

Um noch etwas genauer auf die Berechnung des elektrischen Potentials eingehen zu können, will ich weiterhin der Einfachheit wegen nur von einem einzigen linearen Stromkreise sprechen, der aus drei verschiedenen Leitern, etwa zwei Metallen und einem Elektrolyten, zusammengesetzt sei. Der Wert des elektrischen Potentials auf dem Leiter (1) an der Berührungsstelle mit (3) werde mit φ_0 bezeichnet, der Abstand eines beliebigen Punktes des ersten Leiters von dieser Kontaktstelle (am Leiter entlang gemessen) mit x_1, der mit x_1 veränderliche Potentialwert auf dem ersten Leiter mit φ_1, analog auf den beiden anderen Leitern mit φ_2 und φ_3, während die Abstände eines Punktes dieser Leiter von der Berührungsstelle mit dem vorhergehenden x_2 und x_3, die Längen der drei Leiter l_1, l_2, l_3, die Potentialdifferenzen an ihren Kontaktstellen E_{12}, E_{23} und E_{31} heissen mögen. Alsdann ist, wenn der Strom in der Richtung von (1) über (2) nach (3) fliesst:

$$\varphi_1 = \varphi_0 - J w_1 x_1,$$

wo w_1 der Widerstand der Längeneinheit des ersten Leiters; analog

$$\varphi_2 = \varphi_0 - J w_1 l_1 + E_{12} - J w_2 x_2,$$

$$\varphi_3 = \varphi_0 - J w_1 l_1 - J w_2 l_2 + E_{12} + E_{23} - J w_3 x_3.$$

Die Werte des Potentials im Dielektrikum an der Berührungsfläche mit den drei Leitern werden dann:

$$\varphi_1' = \varphi_1 + E_1, \ \varphi_2' = \varphi_2 + E_2, \ \varphi_3' = \varphi_3 + E_3,$$

wo E_1, E_2, E_3 die drei Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der drei Leiter mit dem Dielektrikum sind.

Setzt man $E_{12} + E_2 - E_1 = c_1$, $E_{23} + E_3 - E_2 = c_2$, $\varphi_0 + E_1 = \varphi_0'$, so kann man schreiben:

$$\varphi_1' = \varphi_0' - x_1 w_1 J$$
$$\varphi_2' = \varphi_0' + c_1 - w_1 l_1 J - w_2 x_2 J$$
$$\varphi_3' = \varphi_0' + c_1 + c_2 - w_1 l_1 J - w_2 l_2 J - w_3 x_3 J.$$

φ ist im Dielektrikum alsdann vollständig gegeben durch die Bedingung, dass es überall der Gleichung $\Delta\varphi = 0$ genügt, im Unendlichen $= 0$ wird und an der Grenzfläche gegen die drei Leiter die Werte φ_1', φ_2', φ_3' annimmt. J ist für den stationären Strom $= \dfrac{E_{12} + E_{23} + E_{31}}{l_1 w_1 + l_2 w_2 + l_3 w_3}$ zu setzen. Die bisher noch unbekannte Konstante φ_0' ergiebt sich durch die Grösse (bezw. das Fehlen) einer dem ganzen Leiterkreise mitgeteilten elektrostatischen Ladung. Hat man so φ gefunden — und die dabei auftretenden Schwierigkeiten[1]) sind rein mathematischer Natur —, so kann man den Wert in den Ausdruck der elektrischen Energie einführen, welcher die Gestalt:

$$\int \frac{K}{8\pi} \left\{ \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau$$

annimmt, und die verlangte Umformung ist vollzogen.

Es zeigt sich hierbei, dass die Berechnung für jeden speziellen Fall besonders durchgeführt werden muss, da die geometrische Konfiguration des Leiters eine wesentliche Rolle spielt. Wenn Herr Wedell-Wedellsborg darauf aufmerksam macht, dass die w streng genommen gar keine Konstanten sind, so ist dies natürlich richtig; derselbe Einwand gilt aber auch für die bisher übliche Behandlungsweise der Induktionserscheinungen. Um diese letzteren abzuleiten, kann

[1]) Eine von diesen Schwierigkeiten wird durch die Unstetigkeiten an den Kontaktstellen verursacht, doch ist sie dem behandelten Problem nicht eigentümlich, sondern tritt bereits in der Elektrostatik auf bei der Aufgabe, das elektrische Potential einer ungeschlossenen Kette zu finden, dessen Existenz wohl niemand bezweifelt. Die Werte c_1 und c_2 sind die ebenfalls aus der Elektrostatik bekannten Voltaschen Spannungen, während E_{12}, E_{23} und E_{31} die galvanischen Spannungen darstellen. Bei dieser Gelegenheit sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das elektrische Feld einer ungeschlossenen Kette nach den obigen Ausführungen von dem der geschlossenen Kette wesentlich verschieden ist.

man annehmen, dass auch für nichtstationäre Vorgänge ein elektrisches Potential existiert, welches in derselben Weise von den jeweiligen Stromstärken abhängt wie im stationären Zustande; dann erhält man das in die Energiegleichung neu einzuführende Glied für die elektrische Energie.

Es lässt sich allerdings nicht verkennen, dass die letztgenannte Annahme nach den Maxwellschen Gleichungen nicht streng richtig sein kann; der eben eingeschlagene Weg zur Behandlung der Induktionserscheinungen führt nur zu Näherungswerten, die für die Praxis ausreichend sein mögen. Genau genommen handelt es sich jedoch gar nicht um einfache Änderungen von Stromstärken in den auf einander wirkenden Leitern und die daran sich unmittelbar anschliessenden Veränderungen von Potentialen, sondern — infolge der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Störungen[1]) — um ausserordentlich verwickelte Vorgänge im ganzen Dielektrikum. Die einzige wirklich korrekte Methode, die Vorgänge auf Grund der Maxwellschen Gleichungen zu studieren, besteht darin, ein Integral derselben zu suchen, welches auf einen bestimmten Fall der Induktionswirkungen passt, und aus diesem Integral den ganzen Verlauf der Erscheinungen abzuleiten, ähnlich wie Hertz es für die von ihm zuerst beobachteten Schwingungen gethan hat; doch dürfte es nicht leicht sein, ein derartiges Integral selbst für einen einfachen Fall zu finden, wenn nicht etwa der Zufall den darauf gerichteten Bemühungen zu Hilfe kommt.

[1]) Die Behauptung des Herrn Wedell-Wedellsborg, dass ich diese Grundanschauung der Maxwellschen Theorie als einen Vorzug derselben bezeichnet habe, beruht auf einem Missverständnis, welches wahrscheinlich durch das von mir gebrauchte Wort „Mangel" veranlasst ist. Ich habe an der betreffenden Stelle nur sagen wollen, dass man, wenn man sich auf den Standpunkt der Maxwellschen Theorie stellt, an der bisherigen Behandlungsweise der Induktionserscheinungen zweierlei Änderungen vornehmen müsse, ohne dabei über die Vorzüge der einen oder der anderen Theorie ein Urteil fällen zu wollen.

Erwiderung an Herrn Ernst Cohen.

Von

Karl Schaum.

In seiner Abhandlung: „Physikalisch-chemische Studien am Zinn“ (**30**, 601) erhebt Herr Ernst Cohen (Amsterdam) Verdächtigungen gegen mich, welche ich mit Entrüstung zurückweise. Derselbe behauptet, dass ich in meiner Abhandlung: „Über hylotrop-isomere Körperformen“ (Lieb. Ann. **308**, 18), „in wenig kollegialer Weise“ eine schriftliche Privatmitteilung von Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom, Herrn Cohens Arbeit betreffend, sowie eine mündliche, in Göttingen (bei Gelegenheit der Elektrochemischen Versammlung) empfangene Angabe des Herrn Cohen „ge(?)braucht“ habe. Diese verschämte Andeutung näher zu bezeichnen, verbietet mir die Rücksicht auf den in dieser Zeitschrift bisher üblichen Ton, in dessen schwerer Verletzung ich Herrn Cohen nicht folgen kann. Herr Cohen sagt: „Die Schlüsse, welche Herr Schaum zieht, fussen denn auch keineswegs auf seine eigenen Versuche, sondern auf die unserigen, welche in der genannten Weise zu seiner Kenntnis gelangt sind.“

In welch unbedachter Weise Herr Cohen gegen mich vorgeht, erhellt schon daraus, dass meine Abhandlung, wie in der Überschrift deutlich zu lesen steht, bereits am 26. Mai der Redaktion der Annalen vorgelegen hat, während ich doch erst am 25. Mai gegen Abend das Vergnügen hatte, Herrn Cohens Bekanntschaft zu machen, und er selbst wohl nicht annehmen wird, dass ich auf dem Begrüssungsabend in Göttingen Gelegenheit und Neigung hatte, die Abhandlung zu verfassen. Sollte Herr Cohen argwöhnen, dass ich während der Korrektur irgend welche Zusätze oder Änderungen gemacht hätte, so werde ich ihm den Gegenbeweis liefern.

Herr Cohen sagt ferner: „Von der Wiedergabe an dieser Stelle eines Briefes des Herrn Schaum an Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom, welche das Vorgehen des ersteren noch deutlicher beleuchten würde, nehme ich der Raumersparnis halber Abstand.“ Ich bedauere lebhaft, dass Herr Cohen diese Raumverschwendung nicht begangen hat; die Leser hätten mich allerdings deutlicher, aber besser beleuchtet

gesehen, wenn sie erfahren hätten — was Herr Cohen in seiner Abhandlung, wahrscheinlich auch „der Raumersparnis halber" mit keinem Wort erwähnt —, dass ich Herrn Prof. Roozeboom unaufgefordert zahlreiche Präparate des grauen Zinns u. s. w. zugesandt, sowie demselben freiwillig die von mir beabsichtigte Bestimmung des Umwandlungspunktes auf elektrischem Wege überlassen habe[1]).

Nachdem ich durch das Mitgeteilte das Vorgehen des Herrn Cohen genügend charakterisiert habe, komme ich auf seine Behauptung, meine Schlüsse fussten nicht auf eigenen, sondern auf seinen, in der genannten Weise zu meiner Kenntnis gelangten Versuchen.

Um was für schwierige Schlüsse handelt es sich denn überhaupt? Lediglich um meine Angabe, dass der Umwandlungspunkt für graues und weisses Zinn „über Zimmertemperatur, aber unterhalb 35° liegt", dass also unsere Zinngeräte „metastabile Gebilde" sind. Und worauf beruht diese Angabe? Auf den von mir sowohl in den Annalen, wie auch in meiner Habilitationsschrift (1897) angeführten Beobachtungen von Markownikoff, dass die in der Kälte begonnene Umwandlung in graues Zinn auch bei Zimmertemperatur fortschreitet, sowie auf der von Schertel, dass graues Zinn (etwas weisses enthaltend) bei der Temperatur des siedenden Äthers zurückverwandelt wird! Wie Herr Cohen also zu der Behauptung kommen kann, meine Schlüsse fussten auf seinen Versuchen, ist mir unbegreiflich.

Dass ich etwa aus jenen Thatsachen obigen Schluss selbst zu ziehen ausser Stande gewesen wäre und erst von anderen durch die für meine Folgerung absolut nichts Neues bringende Mitteilung, die Umwandlung des grauen Zinns finde bei 32° statt, darauf gestossen werden musste, wird Herr Cohen wohl nicht ernstlich behaupten wollen. Denn die Umstände, dass ich in meiner Habilitationsschrift die Schlüsse nicht so scharf präzisiert habe, wie in den Annalen (was Herr

[1]) Herr Roozeboom teilte mir am 11. April 1899 mit, dass die Ursache der Rückverwandlung einer in seinem Besitz befindlichen grauen Zinnprobe vermutlich in der Bestrahlung mit Sonnenlicht gelegen sei, denn diese Umwandlung finde nach seinen Versuchen bei 32° statt. Ich beschrieb ihm am 24. April meine im Jahre 1898 angestellten Versuche mit dem Zinn, bekundete mein Interesse an der Mitteilung, die Umwandlungstemperatur liege bei 32° (so fasste ich zunächst die Mitteilung auf), und sagte dabei, dass wir uns gewöhnen müssten, alle Zinngegenstände als metastabile Gebilde zu betrachten. Herr Roozeboom dankte am 1. Mai für meinen Vorschlag, ihm die elektrometrische Bestimmung des Umwandlungspunktes zu überlassen, da er die Sachlage so viel als möglich aufklären wolle, umsomehr, als daraus der Schluss zu ziehen wäre, den auch ich andeutete: dass all unsere (Zinn-)Gerätschaften metastabile Gebilde wären.



Cohen anführt), sowie in meinem Brief die Bemerkung von der Metastabilität des Zinns nicht ausdrücklich mit einem Hinweis auf die in der beiliegenden Habilitationsschrift mitgeteilten Beobachtungen von Markownikoff und von Schertel versehen habe, berechtigen Herrn Cohen doch wohl kaum zu einer derartigen Vermutung[1]).

Herr Cohen beweist nur, dass er meine Habilitationsschrift, sowie meine neuere Abhandlung höchst ungenau gelesen hat; sonst würde er die Äusserung, dass ich seit meiner Habilitationsschrift (1897) keine neuen Versuche angestellt hätte, vermieden haben, da er doch selbst auf Seite 610, 611 und 621 Versuche von mir zitiert, welche nur in den Annalen stehen, und wie Herr Cohen aus meinem Briefe wissen sollte, im Jahre 1898 entstanden sind. Herr Cohen behauptet ferner auf Seite 610, dass ich in meiner Habilitationsschrift Versuche zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur beschrieben, aber keine solche gefunden hätte. Er hat offenbar meine Bemerkung, dass die Zahlen lediglich zur Widerlegung älterer Angaben über das elektromotorische Verhalten des grauen Zinns angeführt seien, gänzlich übersehen.

Also lauter Widersprüche und Leichtfertigkeiten.

Auf eigene, sowie auf ältere unanfechtbare Beobachtungen gestützt, habe ich einen grossen Teil der von Herrn Cohen gezogenen Schlüsse schon vor ihm ausgesprochen und auch bereits im Jahre 1897 sein neues (sechstes) Umwandlungselement diskutiert (was er auch anführt); in der Erregung hierüber, sowie über die Thatsache, dass ich ausser auf die elektrometrische Bestimmung des Umwandlungspunktes am Zinn nicht auch noch auf jegliche Veröffentlichung meiner älteren und neueren Versuche an leicht zugänglicher Stelle verzichtet habe, hat Herr Cohen infolge höchst mangelhafter Orientierung für mein doch gewiss ziemlich weitgehendes Entgegenkommen mit unbegründeten Verdächtigungen schwerster Art quittiert.

---

[1]) Beiläufig sei erwähnt, dass ich in einer nicht veröffentlichten Abhandlung: „Über den Polymorphismus der Metalle", welche aus dem Jahr 1895 stammt und sich bisher in Verwahrung des Herrn Prof. Zincke befand, ganz die gleichen Schlüsse über Umwandlungspunkt und Metastabilität des weissen Zinns mit fast den nämlichen Worten ausgesprochen habe, wie in den Annalen.

Marburg, Chemisches Institut.

Referate.

1. Über die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Wassers von H. L. Callendar und H. T. Barnes (Rep. Brit Assoc. 1899 Sektion A. 8 S). Die Arbeit über die Messung der Veränderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur hat eine so grosse Bedeutung für die gegenwärtig gebräuchlichen Grundlagen der Kalorimetrie, dass sie ohne Abkürzung wiedergegeben werden soll.

„Auf der Versammlung der British Association in Toronto (1897) legten die Verfasser eine Mitteilung vor, in welcher ihr neues Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Wassers unter Zugrundelegung der internationalen elektrischen Einheiten beschrieben worden war, und teilten einige Ergebnisse mit, die mit Wasser und Quecksilber erhalten worden waren. Auch wurde der ganze Apparat mehreren Mitgliedern bei ihrem Besuche des Mc. Gill-Colleges in Thätigkeit vorgeführt. Einer der Hauptgegenstände der Arbeit war die Bestimmung der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Wassers im ganzen Gebiete zwischen 0° und 100°, für welche der Apparat besonders geeignet erschien.

Die Fortführung der Untersuchung hat durch die Übersiedelung des einen (Prof. Callendar) nach London im Mai 1898 einige Unterbrechung erfahren. Seitdem musste die Arbeit allein von dem anderen (Barnes) fortgeführt werden, welchem es nun gelungen ist, über den grösseren Teil des zu untersuchenden Gebietes zufriedenstellende Ergebnisse zu erlangen.

Das allgemeine Prinzip der Methode und die Einrichtung des Apparates ergiebt sich leicht aus der Zeichnung des elektrischen Strömungskalorimeters, die in Fig. 1 mitgeteilt ist. Ein konstanter Strom Wasser, der durch

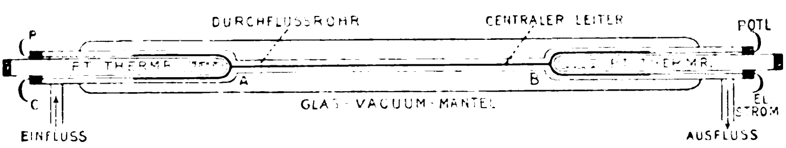


Fig. 1.

eine enge Röhre AB fliesst, wird durch einen konstanten elektrischen Strom erwärmt, der durch einen axial gelagerten Draht geleitet wird. Es bildet sich ein konstanter Temperaturunterschied aus, welcher am ein- und ausfliessenden Wasser mittels zweier Platinwiderstandsthermometer gemessen wird. Die „Kugeln" dieser Thermometer sind von dicken Kupferröhren umgeben, die durch ihre Leitfähigkeit einerseits den Ausgleich der Temperatur besorgen, andererseits die Erwärmung durch den Strom in der unmittelbaren Nähe der Kugeln verhindern. Die Leitung CC dient für die Einführung des Stromes, und die Leiter PP, die sorgsam isoliert sind, für die Messung des Potentialunterschiedes an den Enden des axialen Leiters. Die Durchflussröhre besteht aus Glas und ist in einiger Entfernung hinter den Kugeln der Thermometer beiderseits in einen Glasmantel gelötet, der luftleer gepumpt ist, um den Wärmeverlust nach Möglichkeit zu vermindern. Das Ganze

ist in einen äusseren Mantel aus Kupfer eingeschlossen, der in der Figur nicht angegeben ist; durch diesen fliesst Wasser, das durch einen sehr empfindlichen elektrischen Regulator auf konstanter Temperatur erhalten wird.

Unter Fortlassung kleiner Korrektionen kann die allgemeine Gleichung des Apparates geschrieben werden: $ECt = JMd\theta + H$.

Der Potentialunterschied E an den Enden des Leiters ist unter Anwendung eines sehr empfindlichen Potentiometers auf die Clarkkette bezogen; der gleiche Apparat dient zur Messung der Stromstärke durch die Beobachtung des Potentialunterschiedes an deu Enden eines Normalwiderstandes R, der sich im Stromkreise befindet.

Die in dieser Arbeit benutzten Clarkketten waren luftdicht eingeschmolzene, wie sie von den Verfassern beschrieben worden sind (Proc. Roy Soc. Okt. 1897). Sie tauchten in ein reguliertes Wasserbad von 15°, und ihr gegenseitiger Unterschied hat sich während mehr als zwei Jahren innerhalb 1 bis 2/100000 erhalten.

Der Normalwiderstand bestand in vier nackten Platindrähten, die parallel auf Glimmer gewunden waren und unter Öl von konstanter Temperatur gehalten wurden. Die Widerstände wurden durch Erhitzen auf Rotglut nach dem Aufwinden getempert und werden durch den Arbeitsstrom nicht messbar erwärmt.

Die Durchflusszeit t der Wassermasse M betrug gewöhnlich 15—20 Minuten und wurde automatisch durch einen elektrischen Chronographen auf 0·01 Sekunde aufgezeichnet. Die Sekunden wurden durch eine Normaluhr angegeben.

Der Buchstabe J steht für die Anzahl Joule, welche auf eine Kalorie innerhalb des Mittels des Temperaturgebietes $d\theta$, über welches das Wasser erwärmt wird, enthalten sind.

Die Masse des Wassers M ist gewöhnlich eine Grösse von rund 500 g. Es wurde durch einen Kühler geleitet und dann in einer Flasche gesammelt und gewogen; Verluste durch Verdunstung waren vermieden.

Der Temperaturanstieg $d\theta$ betrug durchschnittlich 8—10° in der Versuchsreihe, die sich auf die Veränderlichkeit von J bezog. Doch wurden auch andere Temperaturanstiege benutzt, um die Theorie und die kleinen anzubringenden Korrektionen zu prüfen. Die Thermometer wurden auf 1/10000° abgelesen, und der Temperaturunterschied war wahrscheinlich in allen Fällen auf 0·001° genau bekannt. Unter den Umständen der Versuche hätte dieser Genauigkeitsgrad mit Quecksilberthermometern schwerlich erreicht werden können.

Der äussere Wärmeverlust war sehr klein und regelmässig zufolge der Vollkommenheit und Beständigkeit des Vakuums, das im Glasmantel erreicht worden war. Er wurde bestimmt und eliminiert, indem man den gleichen Temperaturunterschied bei sehr verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten des Wassers durch entsprechendes Einstellen des elektrischen Stromes herstellte.

Der grosse Vorteil des Strömungsverfahrens gegenüber dem gewöhnlichen, bei welchem eine gegebene Wassermenge von gleichförmiger Temperatur in einem Kalorimeter erhitzt wird, wobei ihre Temperatur beständig sich ändert, ist der, dass bei der Durchflussmethode praktisch nirgendwo in dem ganzen Apparate eine Temperaturveränderung stattfindet. Es ist keine Korrektion für die Wärmekapazität des Kalorimeters nötig; der äussere Wärmeverlust ist kleiner und sicherer bestimmbar, und ein Nachbleiben der Thermometer kommt nicht in Frage. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Konstanz des Zustandes die Erreichung des höchsten Genauigkeitsgrades in der Ablesung der Thermometer sichert.



Bei Untersuchungen dieser Art ist es als eine Sache von höchster Wichtigkeit anerkannt, dass man etwaige konstante Fehler durch möglichst weite Änderung der Versuchsbedingungen zu entdecken und zu eliminieren vermag. Ausser der Änderung der Stromstärke des Wassers, sowie des elektrischen Stromes und des Temperaturunterschiedes konnte mit verhältnismässig geringer Mühe auch die Gestalt und der Widerstand des axialen Leiters geändert und das Glaskalorimeter gegen ein anderes mit anderem Mantel und anderer Röhrenweite ausgewechselt werden. Es wurden insgesamt sechs verschiedene Kalorimeter benutzt, und die Übereinstimmung der reduzierten Ergebnisse gewährt eine sehr befriedigende Probe auf die Genauigkeit der Methode.

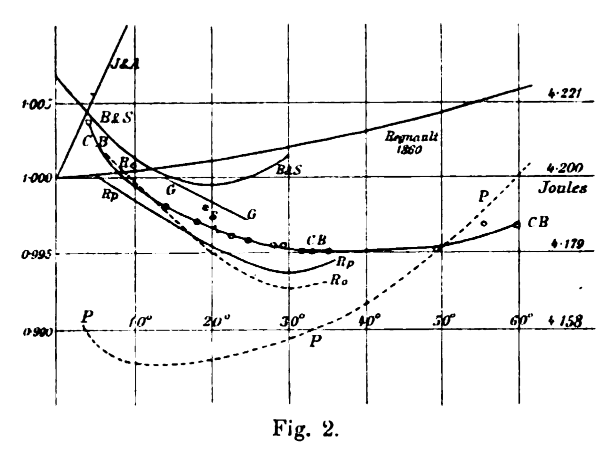


Fig. 2.

Das allgemeine Ergebnis der Untersuchung, so weit es möglich war, sie bisher zu berechnen, ist in Fig. 2 dargestellt, wo auch die Ergebnisse früherer Arbeiten in gleichem Maassstabe eingezeichnet sind. Die mit Regnault 1840 bezeichnete Kurve stellt Regnaults wohlbekannte Formel dar, die für so viele kalorimetrische Arbeiten als Grundlage gedient hat. Diese Formel war anerkanntermassen nur eine Annäherung; sie war aus Mischungsversuchen von Wasser verschiedener Temperatur mit Wasser von 15° abgeleitet worden. Das Verfahren war nicht geeignet. irgendwelche Auskunft über die Veränderung der spezifischen Wärme bei gewöhnlicher Temperatur zu geben. Die Versuche von Jamin und Amaury (J. & A.), 1870, die nach der Methode der elektrischen Wärmezuführung ausgeführt waren, ergaben eine sehr bedeutende Zunahme der spezifischen Wärme bei niedrigen Temperaturen, doch war die Theorie der elektrischen Messungen und die Schwierigkeit des elektrischen Verfahrens zu jener Zeit so wenig bekannt, dass die Ergebnisse keinen besonderen Wert haben.

Die Entdeckung, dass die spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 30° abnimmt, wurde von Rowland bei Gelegenheit seiner Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalents nach der Methode von Joule gemacht. Seine ursprünglichen Ergebnisse, auf die Angaben seines eigenen Luftthermometers reduziert, sind in der punktierten Kurve *Ro* wiedergegeben. Die entsprechenden Werte der spezifischen Wärme in absoluten Einheiten sind in der Skala nach Joule am rechten Rande dargestellt. Diese Zahlen sind jüngst auf das Pariser Thermometer reduziert worden, indem seine Thermometer an ein Tonnelotsches

Quecksilberthermometer, das auf dem internationalen Amt verglichen worden ist, und ein von Griffith studiertes Platinthermometer angeschlossen worden sind. Die so berechneten Ergebnisse sind in der Kurve *Rp* dargestellt. Durch diese Umrechnung ist die Temperatur, bei welcher die spezifische Wärme gleich 4200 Joule ist, von 10° auf 7°, und die Temperatur kleinster spezifischer Wärme auf rund 29° herabgesetzt worden.

Die Versuche von Bartoli und Stracciati wurden 1891 nach der Mischmethode angestellt und sind in Wärmeeinheiten bei 15° ausgedrückt. Die entsprechende Kurve Bartoli und Stracciati hat eine allgemeine Ähnlichkeit mit der von Rowland, doch liegt ihr Minimum bei 20°. Die Grenzen dieser Methode und ihre Fehlerquellen sind wohlbekannt; es ist nicht wahrscheinlich, dass sie eine grössere Genauigkeit als 1/1000 erreichen lässt. Die erhebliche Erniedrigung des Minimalpunktes erweckt ausserdem den Verdacht, dass ein konstanter Fehler vorhanden ist, der durch blosse Vervielfältigung der Versuche nicht beseitigt werden konnte.

Die Versuche von Griffiths (*G*) wurden zwischen 15° und 25° durchgeführt und beruhten auf der Messung der Temperaturerhöhung einer Wassermasse durch einen gemessenen elektrischen Strom. Diese Arbeit warf ein breites Licht auf die Schwierigkeiten der elektrischen Kalorimetrie in ihrer gewöhnlichen Form und erklärt, warum frühere Beobachter nicht zu genauen Ergebnissen nach dieser Methode gelangt sind. In dem Umfange seiner Versuche fand er nahezu die gleiche Veränderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur, wie Rowland, wenn man seine Ergebnisse auf die gleiche Temperaturskala umrechnet.

Die *CB* gezeichnete Kurve veranschaulicht unsere bisher erhaltenen Beobachtungsergebnisse, zwischen 4° und 60°. Die durch kleine Kreise bezeichneten Punkte stellen Proben einzelner Beobachtungszahlen dar, wie sie mit verschiedenen Kalorimetern erhalten wurden, und sind mitgeteilt worden, um eine Vorstellung von der erhaltenen Genauigkeit zu geben. Die Genauigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, da die Schwierigkeit genauer Regulierung des Wasserstromes im Mantel zunimmt. Doch steht zu hoffen, dass durch einige Abänderungen in der Heiz- und Reguliereinrichtung sichere Ergebnisse bis 90° hinauf erhalten werden. Bei 100° soll ein Dampfmantel angewendet werden.

Nach unseren Versuchen verläuft die Linie der spezifischen Wärmen viel flacher, als nach Rowland und hat ein Minimum bei 40°, statt bei 29°. Die Versuche von Rowland gehen nicht weit genug über den Minimalpunkt hinaus, um ihn genau bestimmen zu lassen. Der Wert konnte nach seinem Verfahren an den Enden des Gebietes nicht mit der gleichen Genauigkeit bestimmt werden, wie in der Mitte, und alle experimentellen Fehler würden erheblich zunehmen, wenn die Temperatur des Kalorimeters bedeutend über die der Umgebung gesteigert würde. Insbesondere würde die Veränderlichkeit des Nullpunktes des Quecksilberthermometers und der Wärmeverlust an die Umgebung bei höheren Temperaturen bedenklich gross werden. Bei unserem Verfahren sind thermometrische Schwierigkeiten dieser Art nicht vorhanden, da wir Platinthermometer benutzen; und da ferner der Wassermantel immer dieselbe Temperatur hat, wie das einfliessende Wasser, so ist der Temperaturunterschied, von dem die Wärmeverluste abhängen, stets annähernd der gleiche.

Eine andere Andeutung dafür, dass die Temperatur der kleinsten spezifischen Wärme sich in der Mitte des Gebietes befindet, wird durch die Versuche von

Regnault und durch die neueren von Reynolds und Moorby gegeben, welche die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° bestimmt haben. Die Ergebnisse dieser nach ganz verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen stimmen darin überein, dass die mittlere spezifische Wärme in dem ganzen Intervall nicht erheblich grösser ist, als die spezifische Wärme bei 20°.

Durch unsere Versuche ist anscheinend zum erstenmal ein sehr schnelles Ansteigen der spezifischen Wärme bei der Annäherung an den Gefrierpunkt aufgedeckt. Der Punkt 4° der Kurve CB stellt den mittleren Wert der spezifischen Wärme zwischen 0° und 8° dar. Die schnelle Zunahme der Krümmung an diesem Punkte rührt wahrscheinlich von einer rapiden Zunahme der spezifischen Wärme in der Nähe von 0° her. Die Wahrscheinlichkeit dieses Verhaltens ist von Rowland aus theoretischen Gründen vorausgesehen worden, doch zeigt seine ursprüngliche Kurve nichts hiervon, da sie zwischen 5° und 20° genau geradlinig ist. Wir beabsichtigen, diese Frage genauer zu untersuchen, indem wir kleinere Temperaturanstiege von 4° und 2° nehmen, woraus dann die wirkliche Gestalt der Kurve wird abgeleitet werden können.

Bezüglich der Möglichkeit, eine unabhängige Prüfung der Genauigkeit der elektrischen Einheiten und insbesondere der elektromotorischen Kraft der Clarkzelle zu erlangen, ist es interessant, die aus der elektrischen Methode sich ergebenden absoluten Werte der spezifischen Wärme des Wassers mit dem zu vergleichen, welchen Rowland nach der mechanischen Methode erhalten hatte. Für diesen Zweck wurden unsere Ergebnisse, ferner die von Griffiths (G) und von Schuster und Gannon (S) auf Joule reduziert unter der Annahme, dass die elektromotorische Kraft der Clarkkette gleich 1·4342 bei 15° ist, wobei die Richtigkeit des elektrochemischen Äquivalents des Silbers nach Rayleigh und die des internationalen Ohms vorausgesetzt worden ist. Es ist bemerkt worden, dass die Ergebnisse von Griffiths mit denen von Rowland in Übereinstimmung gebracht werden können, wenn die wahre elektromotorische Kraft der angewandten Clarkzelle um etwa 2 *mv* oder 1/700 ihres Wertes niedriger angesetzt würde. Unsere Ergebnisse liegen indessen zwischen denen von Rowland und Griffiths mitten inne und würden daher nur eine Reduktion von 1 *mv* in der elektromotorischen Kraft der Clarkzelle beanspruchen. Doch ist es ganz unwahrscheinlich, dass unsere Clarkzellen von den Cambridger Normalen um so viel haben verschieden sein können, oder dass unser Widerstand in solchem Betrage falsch war. Es ist viel wahrscheinlicher, dass sowohl unsere Clarkzellen, wie unsere Widerstandseinheit mit der von Griffiths benutzten auf 1/10000 übereinstimmten, und dass der Unterschied auf der völligen Verschiedenheit der kalorimetrischen Methoden beruht.

Diese und ähnliche Fragen, die sich auf die absoluten Werte der Normalen beziehen, beeinflussen nicht die relative Genauigkeit unserer Ergebnisse betreffend die Veränderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur. Diese relativen Zahlen betrachten wir als so genau, wie sie der gegenwärtige Apparat erhalten lässt. Bei weitem der wichtigste Umstand, von dem die Gestalt der Kurve abhängt, ist die thermometrische Skala, auf welche die Ergebnisse bezogen werden. Werden beispielsweise die Ergebnisse auf das Platinthermometer bezogen, mit dem sie ursprünglich erhalten worden sind, und welches von der absoluten Skala maximal bei 50° um 0·38° abweicht, so würde die Kurve wie die gestrichelte Linie PPP in der Figur liegen. Von dieser Kurve ist CB mittels der gewöhn-

lichen parabolischen Formel abgeleitet worden, welche eine praktisch vollständige Übereinstimmung mit der Pariser Skala ergiebt.

Seit der von Griffiths bei der Versammlung der British Association von 1895 angeregten Diskussion der Wärmeeinheit (Phil. Mag., Nov. 1895) und teilweise durch das hierbei hervorgerufene allgemeine Interesse an der Frage sind so viel neue Arbeiten erschienen und ist über die praktische Wirkung der dort gemachten Vorschläge soviel Erfahrung gesammelt worden, dass es wünschenswert erscheint, den Einfluss der vorliegenden Arbeit auf die allgemeine Frage der Beziehung zwischen den verschiedenen Einheiten zu erörtern.

Dieterici (Wied. Ann. **33**, 417 (1888)) hat eine Messung der mittleren spezifischen Wärme des Wassers in elektrischen Einheiten mittels des Eiskalorimeters ausgeführt. Berechnet man seine Ergebnisse unter der Voraussetzung, dass das elektrochemische Äquivalent des Silbers gleich 0·0011180 g pro Amp./Sek., und dass ein Ohm gleich dem Widerstande von 106·30 ccm Quecksilber bei dem Querschnitte von 1 qmm ist, so erhält man 4·233 Joule für die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° [1]).

Winkelmann (Handb. d. Physik **1**, 2; **2**, 338) versuchte, dies Ergebnis mit dem von Rowland mittels einer parabolischen Formel zu verbinden, wobei der Minimalwert zu 0·9898 des Wertes bei 0° und bei 30·6° belegen angenommen wurde. Diese Annahmen geben für die spezifische Wärme s_t bei der Temperatur t die Formel:

$$s_t = 1 - 0{\cdot}0006684\,t + 0{\cdot}00001092\,t^2, \qquad (W)$$

und für die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und $t°$ s_0^t:

$$s_0^t = 1 - 0{\cdot}0003342\,t + 0{\cdot}00000364\,t^2.$$

Nach dieser Formel ist das Verhältnis der mittleren spezifischen Wärme zwischen 0° und 100° zu der bei 20° gleich 1·0120. Nach Regnaults Formel würde es gleich 1·0038 sein. Nehmen wir Rowlands verbesserten Wert bei 20° zu 4·181 Joule, so würde der mittlere Wert zwischen 0° und 100° nach Regnault 4·197, dagegen 4·233 nach Winkelmann sein. Die letztere Zahl steht in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der von Dieterici, und die Formel (W) von Winkelmann ist daher häufig in physikalischen Untersuchungen angeführt und benutzt worden. Doch muss bemerkt werden, dass Rowlands Kurve auch nicht angenähert parabolisch ist, und dass der Umfang des von ihm untersuchten Gebietes das benutzte Rechnungsverfahren schwerlich rechtfertigt. Auch ist hervorzuheben, dass Winkelmanns Formel in der Nähe von 100° so grosse Werte der spezifischen Wärme giebt, dass sie mit den Messungen von Regnault und anderen guten Beobachtern nicht in Einklang gebracht werden kann.

Griffiths (Phil. Trans. 1895, S. 318) kam aus seinen Messungen der latenten Verdampfungswärme des Wassers bei 30° und 40°, verglichen mit der von Dieterici bei 0° bestimmten und in mittleren Kalorien ausgedrückten und aus den Messungen von Regnault über die Gesamtwärme des Dampfes bei 100° zu dem Schlusse, dass die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 100° mit der bei 15° nahezu identisch sein müsse, obwohl nach Regnaults unmittelbaren Versuchen das Verhältnis um 0·5% bis 1% grösser sein sollte. Auf seine

[1]) Hierbei ist vorausgesetzt, dass eine mittlere Kalorie soviel Eis schmilzt, dass **15·44** mg Quecksilber in das Kalorimeter treten. Bunsen giebt 15·41 und Velten 15·47 mg. Vgl. auch Dieterici, Wied. Ann. **57**, 333, wo eine Kurve gegeben ist, die der von Winkelmann einigermassen ähnlich sieht.



Anregung führte Prof. Joly den umgekehrten Versuch aus, indem er die mittlere spezifische Wärme zwischen 12° und 100° mittels seines Dampfkalorimeters bestimmte, wobei die latente Dampfwärme gleich 536·63 Kalorien von 15° angenommen wurde. Das Ergebnis seiner Versuche war, dass sich die mittlere Kalorie um etwa $^1/_3$ % kleiner herausstellte, als die bei 15°. Nehmen wir an, dass die Umkehrung der Versuchsanordnung die Wirkung hat, den Fehler in der Bestimmung der latenten Dampfwärme umzukehren, so spricht das Ergebnis sehr zu Gunsten von Griffiths Annahme.

Peabody nimmt in der Vorrede seiner wohlbekannten „Tables of Saturated Steam" (1896) nach einer sorgfältigen Diskussion von Rowlands und Regnaults Versuchen Rowlands Werte zwischen 0° und 40° an und drückt seine Resultate in mittleren Kalorien zwischen 15° und 20° aus. Er findet, dass Regnaults Versuche in seiner Einheit genügend dargestellt werden können, wenn man die spezifische Wärme zwischen 45° und 155° konstant gleich 1·008 und zwischen 155° und 200° konstant gleich 1·046 setzt. Aus dieser Annahme ergiebt sich die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 100° gleich 1·0044 der spezifischen Wärme bei 17·5° oder 1·0056 der spezifischen Wärme bei 20°, wobei die Änderung nach Rowland angenommen ist. Das allgemeine Ergebnis dieser Änderungen ist, dass die Tabellen gut mit den Messungen von Regnault übereinstimmen; das Rechnungsverfahren kann aber nur durch seine Bequemlichkeit gerechtfertigt werden, und die angenommenen Unstetigkeiten der spezifischen Wärme können kaum als eine zufriedenstellende Ausgleichung der widersprechenden Einzeldaten angesehen werden.

Shaw (B. A. Rep. 1896, S. 162) hat eine ähnliche Reduktion von Regnaults Beobachtungen auf Grundlage von Rowlands Versuchen gegeben, doch verzeichnet er nur die Gesamtwärmen in Joule für die einzelnen Grade zwischen 100° und 180° gegenüber den Werten von Regnaults Formel. Dies kann eine wirkliche Thatsache sein, kann aber auch durch die Annahme erklärt werden, dass die älteren Versuche zwischen 108° und 120° um rund 0·4% zu hoch ausgefallen waren. Shaws Reduktion auf Kalorien bei 20° ist zum Vergleich in der Tabelle unten mitgeteilt.

Ganz neuerdings ist eine unmittelbare Messung der mittleren Kalorie zwischen 0° und 100° in mechanischen Einheiten durch Reynolds und Moorby (Phil. Trans. A. 1897) mitgeteilt worden, die in grossem Massstabe mit Reynolds Bremse und einer Dampfmaschine ausgeführt worden ist. Das Ergebnis ist 4·1832 Joule in absoluten Einheiten und darf wegen der ungemeinen Genauigkeit der Messungen und der sorgfältigen Diskussion der Fehlerquellen ein grosses Gewicht beanspruchen. Es ist nur um $^1/_{2000}$ grösser als der von Rowland bei 20° gefundene Wert, ist aber nicht weniger als 1·20% kleiner, als der Wert von Dieterici. Der Unterschied ist zu gross, als dass er durch eine Unsicherheit in den Werten der elektrischen Einheiten erklärt werden könnte.

Wenn nicht der Wert von Reynolds und Moorby summarisch verworfen werden soll, so ist es klar, dass die Minima der spezifischen Wärme bei 20° oder 30°, die sich aus den Messungen von Rowland und von Bartoli und Stracciati ergeben, auf irgend einen konstanten Fehler zurückgeführt werden müssen, der in ihren Methoden liegt, und dass alle bisher angegebenen Formeln für die Veränderung der spezifischen Wärme zwischen 0° und 100° verworfen werden müssen.

Ein zufriedenstellenderer Vergleich der Messungen von Rowland und von

Reynolds und Moorby lässt sich indessen auf Grund unserer Ergebnisse bewerkstelligen, wobei deren grösserer Umfang und die gute Übereinstimmung der einzelnen Werte ins Gewicht fällt. Abgesehen von der schnellen Änderung der spezifischen Wärme in der Nähe von 0° können alle unsere Beobachtungen zwischen 10° und 60° (mit einer Ausnahme) auf $^1/_{5000}$ genau, d. h. innerhalb der Unterschiede, die bei den Beobachtungen eines Punktes mit verschiedenen Kalorimetern auftraten, durch die einfache Formel dargestellt werden:

$$s_t = s_{40}(1 + 0{\cdot}0000045(t - 40)^2), \qquad \text{(CB)}$$

was für die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und t° giebt:

$$s_0^t = s_{40}(1{\cdot}0072 - 0{\cdot}00018\,t + 0{\cdot}00001050\,t^2).$$

Wird diese Formel als gültig für das ganze Gebiet zwischen 0° und 100° angesehen, so ergiebt sich das Verhältnis der mittleren Kalorie zu der bei 20° zu 1·0024. Nimmt man Rowlands 4·181 Joule bei 20° an, so ergiebt sich für die mittlere Kalorie 4·191 Joule. Die Zahl ist noch grösser, als die von Reynolds und Moorby, 4·183, liegt aber nicht so hoffnungslos ausserhalb der Möglichkeit experimenteller Fehler, wie die aus Winkelmanns Formel folgende. Auch ist es bemerkenswert, dass die unmittelbaren Messungen von Rowland für das Verhältnis $s_{28}^{100}/s_{18}^{28} = 1{\cdot}0024$ gegeben haben, während die obige Formel 1·0033 ergiebt.

Aus unseren Beobachtungen in höheren Temperaturen will es indessen scheinen, dass die Kurve der spezifischen Wärmen nicht ganz symmetrisch ist, sondern sich zwischen 60° und 100° abflacht. Die Änderung der spezifischen Wärme aus der extrapolierten Formel (CB) ist bei 100° mehr als doppelt, und bei 200° mehr als viermal so gross, als Regnault angiebt. Regnaults Versuche bewegen sich hauptsächlich in diesem Gebiete, für welches sie die bleibende Grundlage bilden, und sind allgemein angenommen. Bis genauere Versuche vorliegen werden, ist es sehr wünschenswert, dass seine Formel für die höheren Temperaturen beibehalten wird, und nur solche Änderungen angebracht werden, welche sie den Beobachtungen bei niederen Temperaturen anpassen. Zufällig stimmt die Veränderung der spezifischen Wärme nach Regnaults Formel bei 55° bis 60° mit der überein, welche die Formel (CB) giebt. Beide Formeln können daher an diesem Punkte bequem aneinander geschlossen werden, indem man von den Ergebnissen der Regnaultschen oberhalb 60° einfach einen konstanten Betrag abzieht. Dieses anscheinend willkürliche Verfahren würde nicht vorgeschlagen werden, wenn es nicht zu Ergebnissen führte, welche eine innere Wahrscheinlichkeit besitzen, und die geringste Änderung der vorhandenen Tabellen beanspruchen.

Wird die Formel (CB) zwischen 0° und 60°, für welches Gebiet sie genau geprüft worden ist, angenommen, und die wie angegeben korrigierte Formel von Regnault von 60° bis 100°, so verhält sich die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 100° zu der bei 20° wie 1 : 1·0014. Mit Rowlands Wert von 4·181 Joule bei 20° ergiebt dies 4·1868 für die mittlere Kalorie, was den von Reynolds und Moorby gegebenen Wert um weniger als $^1/_{1000}$ überschreitet. Der Unterschied ist so klein, dass er selbst in diesem Falle besonders genauer Untersuchungen innerhalb der Beobachtungsfehler liegt.

Da die Bestimmung der spezifischen Wärmen oberhalb 100° eine Arbeit von besonderer Schwierigkeit ist, welche wahrscheinlich nicht in nächster Zeit wieder aufgenommen werden wird, so erschien es angemessen, diese Basis für die



Berechnung der nachfolgenden Tabellen der Veränderung der spezifischen Wärme über das ganze Gebiet von 0° bis 200° zu benutzen. Im allgemeinen vermindert diese Tabelle die bisher angenommenen Verschiedenheiten der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur, doch dürften wohl die angegebenen Zahlen innerhalb der möglichen Fehlergrenzen der besten zur Zeit vorhandenen Messungen bleiben. Das Mass der Übereinstimmung kann aus den Werten von h, der Gesamtwärme des flüssigen Wassers ersehen werden, die in den beiden letzten Spalten wiedergegeben sind. Die Übereinstimmung mit Rowland liegt innerhalb $^1/_{3000}$ zwischen 10° und 40°, die mit Regnault innerhalb $^1/_{1000}$ bei 150°. Regnaults Einzelbeobachtungen schwanken um $^5/_{1000}$.

Tabelle der spezifischen Wärme des Wassers.
die spezifische Wärme bei 20° = 1 gesetzt.

t°	*Joules*	s_t	s_0^t	h (CB)	*Rowland* (red.)
	Von 0° bis 60°. *Callendar* und *Barnes*. Formel: $s_t = 0{\cdot}9982 + 0{\cdot}0000045\,(t - 40)^2$.				
0°	4·203	1·0054	—	—	—
5	4·196	1·0037	1·0045	5·023	5·023
10	4·190	1·0022	1·0037	10·037	10·044
15	4·185	1·0010	1·0030	15·045	15·054
20	4·181	1·0000	1·0024	20·048	20·057
25	4·178	0·9992	1·0018	25·045	25·053
30	4·176	0·9987	1·0013	30·039	30·043
35	4·174	0·9983	1·0009	35·032	35·039
40	4·174	0·9982	1·0006	40·024	*Peabody*
45	4·174	0·9983	1·0003	45·016	45·000
50	4·176	0·9987	1·0001	50·008	50·040
55	4·178	0·9992	1·0000	55·002	55·080
60	4·181	1·0000	1·0000	60·000	60·120
	Von 60° bis 220°. *Regnault* (korr.). Formel: $s_t = 0{\cdot}9944 + 0{\cdot}00001\,t + 0{\cdot}0000009\,t^2$.				
60	4·181	1·0000	1·0000	60·000	60·12
65	4·184	1·0008	1·0000	65·002	65·16
70	4·188	1·0016	1·0001	70·008	70·20
75	4·191	1·0024	1·0002	75·018	75·24
80	4·195	1·0033	1·0004	80·032	80·28
85	4·199	1·0043	1·0006	85·051	85·32
90	4·203	1·0053	1·0008	90·075	90·36
95	4·207	1·0063	1·0011	95·105	95·40
100	4·212	1·0074	1·0014	100·138	100·44
					Shaw
110	4·222	1·0097	1·0020	110·22	110·67
120	4·232	1·0121	1·0028	120·33	120·73
130	4·243	1·0148	1·0036	130·47	130·80
140	4·255	1·0176	1·0045	140·63	140·88
150	4·267	1·0206	1·0055	150·82	151·01
160	4·281	1·0238	1·0066	161·05	161·20
170	4·295	1·0272	1·0077	171·31	171·61
180	4·310	1·0308	1·0089	181·60	182·14
190	4·326	1·0345	1·0102	191·94	—
200	4·342	1·0384	1·0115	202·31	—
210	4·359	1·0425	1·0130	212·72	—
220	4·377	1·0467	1·0145	223·18	—

Die Werte der Gesamtwärme h sind durch Integration der Formel für die spezifische Wärme berechnet worden. Die Formel stellt die schnelle Änderung der spezifischen Wärme in der Nähe des Nullpunktes nicht dar, doch kann, wenn erforderlich, dies in Rechnung gebracht werden, indem man über 10° zu den Werten von h in der Tabelle, die nach der Formel berechnet worden sind, die Konstante 0·020 zufügt. Diese Korrektion ist indessen selten von Bedeutung. Die Werte von h sind in Kalorien bei 20° ausgedrückt, welches die bequemste Wahl für praktische Arbeiten zu sein scheint." *W. O.*

---

2. **Über die Wirkung der Ionen bei biologischen Erscheinungen. Untersuchungen über die Giftigkeit des Kupfersulfats gegen Penicillium glaucum** von L. Maillard (Journ. der Physiol. et der Path. gén. 1899, 651—684). Über die Hauptergebnisse dieser Arbeit ist bereits nach anderer Quelle (**29**, 350) berichtet worden. Die vorliegende Abhandlung bringt eine ausführliche geschichtliche Einleitung über die Erkenntnis des Wesens der Ionenwirkungen in der Physiologie und schliesst auf Grund des Untersuchungsmaterials mit folgenden Sätzen:

Unter den Faktoren der Giftwirkung tritt in erster Linie der Ionisationsgrad des vorliegenden Salzes auf.

Ein anderer, von dem ersten deutlich verschiedener Faktor liegt in der osmotischen Verschiedenheit zwischen dem Organismus und der Giftlösung.

Diese Sätze lassen sich auf alle Erscheinungen der physiologischen Chemie anwenden, sie seien Giftwirkungen oder nicht.

Diese Einflüsse lassen sich am leichtesten an homogenen Organismen nachweisen, so an einem anatomisch gut definierten Gewebe.

---

3. **Über ein Doppeltrogrefraktometer und Untersuchungen mit demselben an Lösungen von Bromkadmium, Zucker, Di- und Trichloressigsäure, sowie deren Kaliumsalzen** von H. Hallwachs (Abhandl. der naturwiss. Ges. Isis in Dresden, 1898, 49—81). Die vom Verf. angegebene Methode (**13**, 575) zur Bestimmung von Unterschieden zwischen Brechungskoëffizienten flüssiger Stoffe, die auf einem Differentialverfahren mit streifendem Lichteinfall beruht, ist in der vorliegenden Abhandlung eingehend entwickelt und auf ihre Fehlerquellen untersucht worden. Es ergiebt sich, dass die Unterschiede der Brechungskoëffizienten sich auf 1·5 Einheiten der sechsten Dezimale bestimmen lassen.

Hiermit lassen sich noch ziemlich verdünnte Lösungen untersuchen, und die Messungen des Verf. gehen demgemäss bis zu Verdünnungen von 60 bis 80 l.

Es wurde insbesondere untersucht, ob ein Einfluss der Dissociation auf das Brechungsvermögen vorhanden sei. Ein solcher konnte nicht gefunden, bezw. nicht sicher von den Versuchsfehlern unterschieden werden. Der auf ein Mol. bezogene Unterschied der Brechungskoëffizienten zwischen der Lösung und reinem Wasser lässt sich wesentlich auf die Änderung der Dichte zurückführen. Nur beim Wasserstoff ist ein solcher Einfluss der Dissociation wahrscheinlich vorhanden; doch konnte seine Grösse nicht sicher bestimmt werden, da der gleichzeitige Konzentrationseinfluss von gleicher Grössenordnung ist. *W. O.*

---

4. Wirkung der Chlorsulfonsäure auf Paraffine und andere Kohlenwasserstoffe als ein Mittel zur Reinigung der normalen Paraffine von S. Young (Journ. Chem. Soc. 1899, 172—175). Auf Grund einer Beobachtung von Aschan, dass Chlorsulfonsäure auf normale Paraffine viel langsamer einwirkt, als auf andere Kohlenwasserstoffe, wurden einige Versuche angestellt, welche ein solches Verhalten bestätigen. Chlorsulfonsäure wirkt schon in der Kälte ähnlich wie rauchende Salpetersäure in der Wärme und greift Kohlenwasserstoffe, welche die Gruppe CH enthalten, schneller an, als solche, in denen nur CH_2 und CH_3 vorhanden ist. Doch ist sie auch auf die normalen Paraffine nicht ohne Wirkung.
W. O.

---

5. Notiz über schnelle Funkenentladungen von H. Th. Simon (Göttinger Nachrichten, 1899, Heft 2, 4 S.). Durch die Untersuchung des Induktionsfunkens bei Anwendung eines Wehneltschen Unterbrechers wurde das Resultat erhalten, dass ein zweiter Funken in der Bahn des ersten bleibt, auch wenn er einen kürzeren Weg zur Verfügung hat, wenn er spätestens 0·0028 Sekunden nach dem ersten auftritt. Der Verf. erwartet zwischen dieser Zeit und den Konstanten der kinetischen Gastheorie einen Zusammenhang. *W. O.*

---

6. Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe von H. Goldschmidt und E. Bürckle. III. Mitteilung (Ber. 1899, 355—378). Die Arbeit bildet eine Fortsetzung früherer Untersuchungen, über welche seinerzeit **24,** 181 und **25,** 374) berichtet worden ist. Es hatte sich ergeben, dass die Konstante für die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung einer starken Säure gleich dem Produkt der eigentlichen Geschwindigkeitskonstanten, die sich auf die Konzentration Eins der durch Hydrolyse abgespaltenen Base bezieht, mit der Konstante der Hydrolyse des vorhandenen (z. B. des salzsauren) Salzes ist. Bei schwachen Säuren ist dies Produkt noch mit der Affinitätsgrösse dieser zu dividieren.

Es wurde zunächst gezeigt, dass die erste dieser Beziehungen bei verschiedenen starken Säuren, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Benzolsulfonsäure zutrifft; die beobachteten Konstanten kommen mit denen für Salzsäure überein. Schwefelsäure giebt, wie zu erwarten, eine schnellere Farbstoffbildung.

Versuche mit schwachen Säuren ergeben folgenden Vergleich. Unter beob. stehen die Geschwindigkeitskonstanten der Farbstoffbildung mit Dimethyl- und Diäthylanilin, unter ber. die aus der Dissociationskonstante in wässeriger Lösung berechneten Werte.

	Dimethylanilin		Diäthylanilin			
			20°		25°	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
Ameisensäure	25·8	25·0	3·9	4·4	7·0	6·8
Propionsäure			61·0	70·9	108·7	108·2
Lävulinsäure			38·3	37·3	75·3	57?
Milchsäure			3·1	3·1	5·0	4.7

Bei der Milchsäure wurde eine Abweichung von der vom Ref. angegebenen Dissociationskonstante bemerkt. Ein käufliches, nicht reines Präparat ergab 0·00031 statt 0·000138. Da die konzentrierte Milchsäure immer grössere oder geringere Mengen Anhydrid enthält, so wäre eine eingehendere Untersuchung des Falles erwünscht.

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung beweist, dass die von dem Verf. entwickelte Theorie richtig ist.

Weiter wurden Untersuchungen mit anderen Diazoverbindungen angestellt. Die früheren waren ausschliesslich mit Diazobenzolsulfosäure durchgeführt worden. Nun wurde ein Diazoniumsalz genommen. Ist k die hydrolytische Konstante, a die Anfangskonzentration des salzsauren Dimethylanilins und des Diazoniumsalzes, b der Säureüberschuss und x die Menge des entstandenen Farbstoffes, so kann man annehmen, dass sich der letztere wegen Unlöslichkeit abscheidet und daher für jedes Mol, das davon gebildet wird, zwei Äquivalente freier Säure entstehen. Daraus ergiebt sich die Geschwindigkeit $dx/dt = K(a-x)^2/(2x+b)$ und durch Integration:
$$K = \frac{2}{t}\left(\frac{x}{a-x} - 2{\cdot}3 \log \frac{a}{a-x}\right).$$

Die Gleichungen ergeben sehr ähnliche Schlüsse, wie die auf Sulfonsäure bezüglichen; es muss die Reaktion durch Säureüberschuss verlangsamt werden, die Konzentration der Säure und des Diazoniumsalzes soll keinen Einfluss auf die verhältnismässige Geschwindigkeit oder die zur Bildung des gleichen Bruchteils Farbstoff erforderliche Zeit haben.

Für nicht äquivalente Mengen Diazoniumsalz und Salz der Base (die in den vorigen Gleichungen vorausgesetzt waren) ergeben sich etwas andere Gleichungen, aus denen folgt, dass für die Geschwindigkeit nur das Verhältnis c/a (c = Konzentration des Diazoniumsalzes), nicht aber die absoluten Werte beider Grössen in Betracht kommen. Auch diese Schlüsse aus der Form der Gleichung wurden durch die Versuche bestätigt. Das Verhältnis der Konstanten bei Anwendung von Dimethyl- und Diäthylanilin war annähernd dasselbe (6·1) wie bei der Sulfonsäure (5·6).

Endlich wurde eine Versuchsanordnung im heterogenen Gebilde durchgeführt, die sich der in der Technik benutzten anschliesst, indem die schwerlösliche Diazosäure im Überschusse zugefügt wurde. Dadurch wurde die Konzentration der Lösung in Bezug auf diesen Bestandteil konstant erhalten. Die unter dieser Voraussetzung entwickelten Gleichungen fanden in den Versuchen überall Bestätigung; auch stimmten die Geschwindigkeitskonstanten mit den im homogenen System erhaltenen gut überein. Hieran wird die Bemerkung geschlossen, dass Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Gebilden sich immer werden gut messen lassen, wenn die Lösungsgeschwindigkeit des Bodenkörpers grösser oder mindestens so gross ist, wie die Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist wohl richtiger zu sagen, dass die Lösungsgeschwindigkeit praktisch unendlich, also sehr gross im Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit sein soll. *W. O.*

---

7. **Über eine Abänderung des Wehneltschen Unterbrechers** von H. Th. Simon (Elektrotechn. Zeitschr. 1899, Heft 25). Der Unterbrecher beruht darauf, dass man einen Strom, der in einem Elektrolyt verläuft, an einer Stelle stark einschnürt. Dann findet dort eine Erhitzung statt, und die schnell entstehenden und verschwindenden Dampfblasen bewirken die Unterbrechung. Der Vorteil vor der gewöhnlichen Form besteht darin, dass die Elektrode bei dieser abgenutzt wird, und einer Nachstellung bedarf, während dies hier nicht der Fall ist. Die Ausführung geschieht am besten derart, dass man den Elektrolyt durch eine irgendwie angeordnete Scheidewand aus Glas trennt, in welcher sich eine



Öffnung (oder einige) von etwa 1 mm Durchmesser befindet. Man kann z. B. ein Standgefäss mit verdünnter Schwefelsäure füllen und in diese ein weites Reagierglas senken, an dessen Boden das Loch angebracht ist. Zwei gebogene grosse Bleiplatten besorgen die Leitung. *W. O.*

---

8. Zur Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen von A. Hantzsch (Ber. 1899, 575—600). Wenn ein Stoff, der neutrale Salze mit Basen zu bilden vermag, bei der Neutralisation zeitlich verlaufende Erscheinungen aufweist, so ist zu schliessen, dass er erst eine intramolekulare Umlagerung erleiden muss, bevor er die Eigenschaften einer Säure annimmt. Solche Stoffe werden Pseudosäuren genannt, und es werden für sie folgende, aus den bekannten Eigenschaften der Ionenreaktionen sich ergebende Kennzeichen entwickelt.

1. Wenn bei einer Wasserstoffverbindung langsame oder zeitliche Neutralisationserscheinungen beobachtet werden, so ist sie eine Pseudosäure. 2. Wenn eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolysiertes neutrales Alkalisalz erzeugt, so hat dieses Salz eine andere Konstitution, als die ursprüngliche Wasserstoffverbindung, d. h. letztere ist eine Pseudosäure. 3. Wenn eine farblose, namentlich farblos in Wasser lösliche Wasserstoffverbindung, farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, so wird sie eine Pseudosäure sein (hier ist wohl hinzuzufügen, dass die entstehenden Salze keine zu grosse Hydrolyse zeigen dürfen, da sonst der Beweis wegen Schwäche der Säure hinfällig wird; auch giebt das als Beispiel angeführte *p*-Nitrophenol gelbe wässerige Lösungen). 4. Abnorm grosse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit, sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissociationsgrade und Dissociationskonstanten bei tautomeren Stoffen weisen auf Ionisationsisomerie hin. 5. Chemische Reaktionen sind nur dann überzeugend, wenn die Mitwirkung der Ionen ausgeschlossen werden kann. Hierzu ist die Reaktion mit Säurechloriden und mit Ammoniak zu erwähnen. Wenn also eine Wasserstoffverbindung mit Ammoniak nicht direkt additiv ein Salz bildet, wohl aber indirekt, d. h. unter Mitwirkung von Wasser, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure. 6. Abnorme Hydrate nennt der Verf. solche Hydrate, die sich nicht unmittelbar durch Wasseraufnahme aus den Anhydriden bilden, sondern durch Vermittelung chemischer Vorgänge, z. B. der Salzbildung. Die Existenz solcher abnormer Hydrate bei tautomeren Stoffen ist ein Hinweis darauf, dass die wasserfreien Substanzen Pseudosäuren sind.

Die hier aufgestellten Regeln werden auf eine Anzahl von Fällen angewendet und gestatten vielfach eindeutige Entscheidungen bereits auf Grund des vorhandenen Materials. Andere Fälle sollen unter diesen Gesichtspunkten erst untersucht werden. *W. O.*

---

9. Über das Alternieren der Flüchtigkeit in der Reihe der Chloride der normalen Fettsäuren von L. Henry (Bull. Ac. Roy de Belgique 1899, 63—72). Die Siedepunkte der normalen Fettsäurechloride sind vom Acetylchlorid ab folgende: 51°, 79°, 100°, 128°, 145°, 174°, 194°, 220°. Bildet man die Unterschiede, so sind sie nicht (annähernd) konstant, sondern zeigen ein deutliches Alternieren. Geht man von einem Gliede mit paarer Anzahl von Kohlenstoffatomen zu dem nächsten unpaaren Gliede über, so ist der Unterschied grösser (etwa 28°), als beim Übergang von einem unpaaren Gliede zu dem nächsten paaren (etwa 20°).

Ähnliche Verhältnisse scheinen in anderen Reihen, z. B. bei den Isosäuren mit dem Endgliede $(CH_3)_2CH-$ zu bestehen, doch ist die Anzahl der Falle zu klein, um Sicherheit zu gewähren. *W. O.*

---

10. Zur Frage der Benennung und Registrierung organischer Verbindungen von P. Jacobson und R. Stelzner (Ber. 1898, 3368—3388). Es werden die (nach Ansicht des Ref. durchaus stichhaltigen) Gründe dargelegt, aus denen die Verf. entnehmen, dass die Aufstellung einer für den täglichen Gebrauch wie für Registrierzwecke gleich geeigneten Nomenklatur der organischen Verbindungen aussichtslos ist. Sie legen dann die von M. Richter in seinem Lexikon der Kohlenstoffverbindungen benutzten Prinzipien dar, nach welchen die Stoffe gemäss ihrer den Wandlungen der Theorie nicht unterliegenden Bruttoformeln registriert werden. Die Regeln dieses Systems sind zwar schon an anderer Stelle kurz erwähnt worden; wegen der Wichtigkeit und Zweckmässigkeit der Sache sollen sie hier wiederholt werden.

Die mit C verbundenen anderen, häufiger vorkommenden Elemente werden in der Bruttoformel nach der Reihenfolge

$$H,\ O,\ N,\ Cl,\ Br,\ J,\ F,\ S,\ P$$

aufgeführt; sämtliche übrigen Elemente reihen sich daran in der alphabetischen Folge ihrer Symbole. Diese Reihenfolge wird als das chemische Alphabet bezeichnet.

Die Registeranordnung der Formel richtet sich:

a. in erster Linie nach der Zahl der Kohlenstoffatome;
b. in zweiter Linie nach der Anzahl der neben C im Molekül vorkommenden weiteren Elemente;
c. in dritter Linie nach der Art der neben C vorhandenen Elemente im Sinne des chemischen Alphabets;
d. in vierter Linie nach der Anzahl von Atomen jedes einzelnen Elements, das in der Verbindung ausser C vorkommt.

Es werden an der Hand dieser Regeln Beispiele gegeben, welche die grosse Einfachheit und Durchsichtigkeit des Systems kennzeichnen.

Schliesslich wird betont, dass man Salze und Ester nicht unter der Bruttoformel zu suchen hat, sondern unter der der entsprechenden Säuren etc. Die Salze organischer Basen sind unter diesen aufgeführt, und zwar im Anschluss an die Zusammensetzung der freien Base, auch wenn diese nicht die wahre Base ist, sondern deren Anhydrid (z. B. Anilin unter C_6H_7N). *W. O.*

---

11. Über die allgemeinen osmotischen Eigenschaften der Zelle, ihre vermutlichen Ursachen und ihre Bedeutung für die Physiologie von E. Overton (Vierteljahrsschr. d. Züricher Naturf. Ges. 1899, 88—135). Nach einer Einleitung über die Geschichte der Resorptionslehre schildert der Verf. zunächst plasmolytische Versuche mit den Wurzelhaaren von Hydrocharis morsus ranae, welche eine auffallend scharfe Bestimmung des osmotischen Druckes gestatten. Während mit einer Lösung von 7·1% Rohrzucker Plasmolyse eintritt, bleibt sie mit 7·0% aus. Wird ein Teil des Rohrzuckers durch andere Stoffe ersetzt, so dass eine isotonische Lösung entsteht, so hängt die Plasmolyse davon ab, ob der andere Stoff die Zellhaut durchdringt oder nicht, und die auftretenden Erschei-



nungen gestatten einen Schluss auf die grössere oder geringere Geschwindigkeit des Durchganges.

Das Studium der Durchlässigkeit der Zellhaut gegen verschiedene Stoffe ergab, dass man sich die Thatsachen am besten durch die Annahme veranschaulichen kann, dass die Zellen mit einem Stoffe überzogen sind, welcher ungefähr die Lösefähigkeit der fetten Öle besitzt. Solche Stoffe, welche sich leicht in fetten Ölen lösen, dringen auch leicht in die Zellen ein, und umgekehrt. Substituiert man z. B. in Harnstoff, der für sich nur langsam eindringt, kohlenstoffreichere Radikale, so nimmt die Geschwindigkeit des Eindringens mit dem Kohlenstoffgehalt zu. Als der Stoff, welcher vermutlich die Schicht bildet, wird Cholesterin oder Ester desselben genannt; insbesondere legen die eigentümlichen Verhältnisse der Cholesterinester, des Lanolins, zum Wasser, die Vermutung nahe.

Die Erzeugung der Plasmolyse bei tierischen Zellen ist viel schwieriger zu beobachten, doch in einer Reihe von Fällen typisch gelungen. So werden Kaulquappen kleiner, wenn man sie in Lösungen bringt, die einen grösseren osmotischen Druck haben, als ihre Körpersäfte, z. B. 8% Rohrzuckerlösung. Wendet man aber Stoffe an, welche leicht in die Zellen eindringen, so bleiben diese Erscheinungen aus. Die Verhältnisse sind denen der Pflanzenzellen ganz ähnlich, nur mit einer merkwürdigen Ausnahme. Wasser geht zwar aus den lebenden Quappen gemäss der osmotischen Verhältnisse heraus, dringt aber nicht in sie ein, denn ihr Blut behält auch, wenn sie in reinem Wasser leben, seinen osmotischen Druck von rund 4 Atm. bei. Ein solcher Druck könnte von den Körperdecken und Gefässwänden nicht ausgehalten werden, und diese verhalten sich demnach, als wenn nur eine einsitige Durchlässigkeit für Wasser vorhanden wäre.

Weitere Untersuchungen beziehen sich auf die Zusammenhänge zwischen narkotischer Wirkung und chemischer Zusammensetzung. Es lässt sich für jeden Stoff eine kritische Konzentration ermitteln, bei dem eben vollständige Narkose eintritt, ohne dass das Leben wesentlich geschädigt wird; bringt man die Organismen in eine Lösung, die weniger von dem Stoff enthält, so verschwindet die Narkose sehr schnell. Diese kritische Konzentration hängt sehr von der Natur der Zelle ab, und die verschiedenen Stoffe halten gegen verschiedenartige Zellen nicht die gleichen Verhältnisse ein.

Allgemein nimmt die narkotische Kraft mit steigendem Kohlenstoffgehalt bei ähnlichen Verbindungen zu; ebenso wirkt die Aufnahme von Halogenen, und zwar wirken die verschiedenen Halogene stärker im Sinne des steigenden Atomgewichts. Isomere Alkohole wirken verschieden, und zwar scheinen die normalen stärkere Wirkung zu haben. Hydroxyl vermindert die narkotische Kraft; der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Alkyle steigert sie wieder. Gleichzeitig verschieben sich die Wirkungen auf die verschiedenen Zellarten.

Andere Verbindungen üben eine progressive Wirkung aus, d. h. eine solche, die langsam eintritt und einer Anhäufung des Giftes in der Zelle entspricht. Bei diesen wird nicht, wie bei den früheren, alsbald ein Gleichgewicht erreicht, sondern es treten langsame chemische Vorgänge ein, die wahrscheinlich in einer Bindung durch die Substanz des Protoplasmas bestehen. Der Verf. weist auf die Schwierigkeiten hin, welche der sicheren Beurteilung der chemischen Bindungsverhältnisse zwischen Protoplasma und den zugeführten Stoffen entgegenstehen.

Schliesslich wird dargelegt, wie die Kenntnis der Durchlässigkeitsverhält-

nisse bestimmte physiologische Fragen zu entscheiden gestattet. So ist die narkotische Wirkung des Chloralimids auf seine Spaltung in Chloral und Ammoniumformiat zurückgeführt worden. Da aber das letztere sehr schnell durchgeht, so kann sich keine grössere Menge davon in einer Kaulquappe anhäufen, welche sich in einer Chlorimidlösung befindet, die kein Chloral enthält. Da trotzdem bei einer Konzentration, welche nach Gewicht etwas höher ist, als die kritische des Chloralhydrats, Narkose eintritt, so muss geschlossen werden, dass diese vom Imid selbst herrührt und nicht von dessen möglichen Zersetzungsprodukten.

W. O.

---

12. Die Inversion des Zuckers durch Salze von L. Kahlenberg, D. J. Davis und R. E. Fowler (Journ. of the Amer. Chemical Society 1899, 1—23). Die Inversion wurde bei der Temperatur des siedenden Acetons, 55·5°, ausgeführt und teilweise mit dem Polarisationsapparat, teilweise durch die Änderung des Gefrierpunktes gemessen. Die Lösungen waren halbnormal in Bezug auf das Äquivalent. Aus den beobachteten Geschwindigkeiten ergeben sich die nachstehenden Prozente Hydrolyse:

Aluminiumsulfat	0·52
Aluminiumchlorid	0·73
Manganchlorid	0·005
Kadmiumchlorid	0·024
Nickelsulfat	0·048
Kupfersulfat	0·095
Kupferchlorid	0·12
Quecksilberchlorid	0·2

W. O.

---

13. Eine Revision des Atomgewichtes von Kobalt. Zweite Abhandlung: Die Bestimmung des Kobalts in Kobaltbromür von Th. W. Richards und G. P. Baxter (Proc. Amer. Acad. **34**, 351—369. 1899). In Fortsetzung einer früheren (**28**, 173) Arbeit wurde die Zusammensetzung des Kobaltbromids von der anderen Seite kontrolliert, indem zu der früheren Messung des Bromgehalts die des Kobalts in der Verbindung gefügt wurde. Zu diesem Zwecke wurde das reine Bromid im Wasserstoffstrome zu Metall reduziert und dieses gewogen.

Hierbei zeigte sich, dass die übliche Reinigung des Wasserstoffs durch Silbernitrat dieses ammoniakhaltig macht, indem das Nitrat zu Metall und die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird. Das Kobalt enthielt keine wägbaren Spuren Wasserstoff, dagegen messbare Mengen Bromnatrium, die aus dem Porzellan, in welchem die Sublimation des Bromids ausgeführt war, stammten. Durch Auswaschen konnte dies entfernt werden, doch ging zugleich kolloides Kobalthydroxyd in Lösung, welches durch Eindampfen und neues Ausziehen mit Wasser abgeschieden werden musste. Die auf solche Weise bestimmten Verunreinigungen wurden von den Wägungen in Abzug gebracht.

So ergab sich ausser einer vorläufigen Reihe im Mittel aus vier Versuchen $Co = 59{\cdot}000$, aus vier endgültigen Versuchen $Co = 58{\cdot}992$ ($Br = 79{\cdot}955$). Bemühungen, ein Kobaltbromid herzustellen, das keine Beimischungen enthielt, waren fruchtlos. Die Versuche mit dem neuen Material gaben $Co = 59{\cdot}004$. Das Mittel aus beiden Reihen ist $Co = 58{\cdot}998$. Die früheren Bestimmungen, die auf der

Wägung des Silbers und Bromsilbers beruhen, hatten 58·995 und 58·987 gegeben. Das Mittel der beiden früheren und der beiden neuen Reihen ergiebt den endgültigen Wert *Co* = 58·995, der wohl auf eine Einheit der zweiten Stelle als richtig anzusehen ist. *W. O.*

---

14. Eine Revision des Atomgewichts von Nickel. Zweite Abhandlung: Die Bestimmung des Nickels in Nickelbromür von Th. W. Richards und A. S. Cushmann (Proc. Amer. Acad. **34,** 327—348. 1899). Das Verfahren war im wesentlichen dasselbe, wie im Falle des Kobalts (siehe das vorige Referat), nur musste der Betrag der Verunreinigung aus dem Bromgehalt des Waschwassers als Bromnatrium berechnet werden. Der Wasserstoffgehalt des reduzierten Metalls war verschwindend gering, und es erwies sich, dass die Wasserstoffaufnahme durch metallisches Nickel sehr von dessen Zustand und von Beimengungen abhängt; die vorhandenen Spuren von Bromnatrium schienen insbesondere ein Hindernis für die Aufnahme von Wasserstoff zu sein.

Das Mittel der acht endgültigen Versuche war *Ni* = 58·709, sehr nahe den früher gefundenen Zahlen. Als endgültiges Mittel aller ihrer zuverlässigen Messungen geben die Verf. *Ni* = 59·706; die einzelnen Reihen schwanken zwischen 58·703 und 58·709. Auch diese Zahl dürfte daher bis auf eine Einheit der zweiten Stelle sicher sein.

Zum Schlusse geben die Verf. eine kritische Übersicht der bisherigen Bestimmungen des Atomgewichts. *W. O.*

---

15. Über die Löslichkeit des Silberbromids und des Silberchlorids in Lösungen von Natriumthiosulfat von Th. W. Richards und H. B. Faber (Amer. Chem. Journ. **21,** 167—172. 1899). In Lösungen von 500, 300, 200, 100 g Thiosulfat im Liter lösen sich bei 35° 0·564, 0·524, 0·515, 0·496 Mole Bromsilber für jedes Mol des Thiosulfats auf. Die Messung der Gefrierpunkte ergab, dass durch die Auflösung des Bromsilbers die Molenzahl in der Lösung vermindert wird.

Chlorsilber löst sich reichlicher auf; eine Lösung von 200 g im Liter enthielt bei 35° 0·78 Mole auf ein Mol Thiosulfat.

Die Verf. weisen auf die interessante Beschaffenheit der hier vorliegenden Probleme hin, halten sie aber für sehr verwickelt. *W. O.*

---

16. Über den nichtumkehrbaren Nickelstahl von P. Duhem (Separatabzug ohne Nachweis). Die Theorie der permanenten Deformationen und der Hysteresis, welche sich auch in dieser Zeitschrift (**28,** 577) dargelegt findet, ist vom Verf. auf die merkwürdigen Erscheinungen angewendet worden, welche Hopkinson und insbesondere Guillaume (**28,** 741) an Nickelstahl von verschiedener Zusammensetzung beobachtet hat. Es hat sich dabei eine vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ergeben, obwohl die erstere bereits ausgearbeitet war, bevor die Mitteilungen über das experimentelle Verhalten des Nickelstahls veröffentlicht worden waren. *W. O.*

---

17. Über physikalische Forschungsart von F. Braun (Akademische Festrede, Strassburg i. E., I. E. H. Heitz, 1899). In anregender Sprache wird die Ar-

beit des Physikers den unbekannten Erscheinungen gegenüber geschildert und die geschichtliche Wandlung in der Art der Problemstellung beleuchtet. Hierbei wird sachgemäss betont, dass die Aufgabe der Physik nur im Gebiete des Messbaren und Beobachtbaren liegen kann, und dass alles, was darüber hinausgeht, nicht mehr in ihr Arbeitsgebiet gehört. Andererseits bedingt das Vorhandensein des Unerkannten und unsere Überzeugung von der Erkennbarkeit aller Erscheinungen ein Hinüberschreiten über die Grenze der augenblicklichen Erfahrung, welches der Philosophie zu gute kommt.

Mit einem Ausblick auf die Zusammenhänge zwischen Physik und Technik, welche in dem Wunsche der Angliederung einer technischen Fakultät an die alten Universitäten ausläuft, schliesst der interessante Vortrag. *W. O.*

---

18. **Beitrag zur Kenntnis der Natur des Krystallwassers** von F. Rinne (Neues Jahrb. f. Miner. 1, 1—31. 1899). Im Anschluss an Versuche von Le Chatelier wurden wasserhaltige Stoffe in eine heisse Umgebung gebracht, und ihre Temperatur mittels eines eingesenkten Thermometers, bez. Thermoelements gemessen. Es ergab sich beim krystallisierten Chlorbaryum ein Stehenbleiben der Temperatur bei 104° und 162°, entsprechend dem Verlust des ersten und zweiten Mol Krystallwasser. Ebenso ergab Kupfersulfat drei derartige Punkte bei 105°, 117° und 258°. Der Verf. fasst sie als Siedepunkte auf und stellt sie mit denen der flüchtigen Flüssigkeiten in Vergleich. Indessen geht gerade aus den erwähnten Versuchen von Le Chatelier hervor, dass es sich nicht um die Temperaturen handelt, bei welchen der Dampfdruck gleich dem Atmosphärendruck geworden ist, sondern um höher liegende Temperaturen. Diese kommen dadurch zustande, dass die Wärmeleitung in den Krystallpulvern gering ist, und der Ausgleich durch Fortführung fehlt. Daher ist eine mehr oder weniger grosse Überhitzung erforderlich, bis eine schnelle Zersetzung eintritt, welche zu einer einigermassen konstanten Temperatur führt. Diese ist ausserdem noch von den Versuchsumständen abhängig.

Ein weiterer Punkt mag hier noch erwähnt werden, welcher die meisten Arbeiten in dieser Richtung in der Deutung gestört hat. Wenn man findet, dass Chlorbaryum das zweite Mol Krystallwasser erst bei höherer Temperatur abgiebt, als das erste, so darf man nicht schliessen, dass im $BaCl_2 + 2H_2O$ „die beiden Wasseratome ungleich gebunden sind". Man darf vielmehr nur schliessen, dass ausser dem Salze mit $2H_2O$ ein anderes mit $1H_2O$ besteht, welches sich aus dem ersten bei der Entwässerung bildet. Es ist durchaus möglich, und man wird bei sorgfältigem Nachsuchen sicher Fälle finden, wo je nach den Umständen, insbesondere je nach der Anwesenheit von Keimen, aus einem und demselben wasserreicheren Hydrat verschiedene wasserärmere bei gleicher Temperatur entstehen können. Dies zeigt, dass nicht das Produkt in dem Ausgangsstoffe bereits vorgebildet ist, wie dies die landläufige Auffassung voraussetzt, sondern dass es sich um die Bildung eines neuen Stoffes handelt. Ebensowenig, wie die Verschiedenheit der Dissociationskonstanten der beiden Wasserstoffatome einer zweibasischen Säure etwas gegen ihre „symmetrische" Konstitution aussagen kann (denn alle Säuren, ob symmetrisch oder nicht, haben verschiedene Konstanten für die beiden Wasserstoffe), ebensowenig liefert die Bildung niedrigerer Hydrate irgend einen

Anhaltspunkt für einen Schluss auf die Konstitution des Krystallwassers im höheren Hydrat.

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Krystallwasserverbindungen zeigt Heulandit und Desmin keinen bestimmten Temperaturpunkt beim Erhitzen, und auch andere Versuche über das Trocknen dieser Stoffe unter verschiedenen Umständen beweisen, dass der Wassergehalt dieser Zeolithe nicht an stöchiometrische Verhältnisse gebunden ist. *W. O.*

---

19. **Über die Einheit des Ursprungs der blauen Farbe des Wassers** von W. Spring (Bull. Acad. Roy. de Belgique 1899, 72—80). Im Gegensatz zu den Gelehrten, welche die blaue Farbe der Gewässer teilweise der Eigenfarbe des Wassers, teilweise der auswählenden Reflexion an kleinsten suspendierten Teilchen zuschreiben, hält der Verf. daran fest, dass es sich bei blauen Gewässern nur um die Eigenfarbe handeln kann. Um dies experimentell nachzuweisen, hat er möglichst reines Wasser (das indessen nicht optisch klar war) in den Lichtcylinder einer kräftigen elektrischen Lampe gebracht und die Erleuchtung immer nur weiss, nie blau gefunden. Als er das Wasser mit verschiedenen Stoffen färbte, erschien das Lichtbündel immer in der Farbe des Wassers. Wenn also auch die schwebenden Teilchen die Menge des von der Wasserfläche zurückgestrahlten Lichtes ändern können, so bringen sie doch nur die Eigenfarbe des Wassers (neben der Farbe anderer gelöster oder aufgeschwemmter Stoffe) zur Geltung. *W. O.*

---

20. **Zur kinetischen Theorie der festen Körper** von K. F. Slotte (Festschrift des Polytechnischen Instituts in Helsingfors 1899, 20 S.). Ist m die Masse einer Molekel, r die Amplitude der (kreisförmigen oder linearen) Wärmeschwingungen, u die als konstant angenommene Geschwindigkeit, so erhält der Verf. für die „Kraft", mit welcher die Molekel nach aussen wirkt, den Ausdruck $f = mu^2/r$. Für feste Körper werden nun weitere Annahmen eingeführt, nämlich $2r = \lambda - \lambda_0$ und $mu^2 = kT$, wo T die absolute Temperatur und k eine allgemeine Naturkonstante ist, die von der Natur des Stoffes nicht abhängt; λ ist die Kante des Elementarwürfels, λ_0 dieselbe beim absoluten Nullpunkt.

Aus diesen Voraussetzungen leitet der Verf. Schlüsse für das thermisch-mechanische Verhalten der Stoffe ab, indem er die hypothetischen Grössen der Gleichungen durch messbare zu ersetzen sucht. Indessen ergiebt sich, dass die in diese Gleichungen eingehenden Grössen zur Zeit so ungenau bekannt sind, dass eine Kontrolle der Formeln nicht ausführbar ist. *W. O.*

---

21. **Über die Elastizität der Metalle** von K. F. Slotte (Acta Soc. Sc. Fennicae **26,** Nr. 5. 1899, 33 S.). Aus der vorstehend angedeuteten Theorie hat der Verf. eine Formel entwickelt, welche die Abhängigkeit der Kompressibilität der Metalle von der Temperatur darstellt, und hat sie experimentell an verschiedenen Metallen geprüft. Eine Übereinstimmung findet in Bezug auf Zeichen und Grössenordnung statt. *W. O.*

---

22. **Die Theorie der Bildung des Nickelsulfids** von L. R. Morgan und A. H. Gotthelf (Journ. Amer. Chem. Soc. **21,** 494—502. 1899). Es wird die be-

kannte Theorie des Löslichkeitsproduktes entwickelt, und die auffallenden Erscheinungen beim Nickelsulfid werden darauf zurückgeführt, dass dieses Sulfid an der Grenze der in saurer Lösung fällbaren und der nichtfällbaren Sulfide steht.

Dem gegenüber muss der Ref. betonen, dass beim Nickelsulfid ein ganz anderes Problem vorliegt. An der Grenze stehen auch Zink- und Antimonsulfid; beide zeigen aber durchaus die zu erwartende Umkehrbarkeit der Vorgänge je nach Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse in der Flüssigkeit. Das Rätsel beim Nickelsulfid liegt gerade in der Nichtumkehrbarkeit der Reaktion oder in dem „falschen" Gleichgewicht, welches sich mit diesem Stoffe herstellt. Dies Rätsel ist durch den Erklärungsversuch der Verf. nicht gelöst, wenn diese auch schliesslich in einer Anmerkung einen Schritt nach der richtigen Seite zu machen scheinen. *W. O.*

---

23. Die Theorie der Trennung von Baryum, Calcium und Strontium aus den gemengten Sulfaten von J. R. Morgan (Journ. Amer. Chem. Soc. **21,** 522 bis 527. 1899). Es wird die Theorie vom Löslichkeitsprodukt auf die Gleichgewichte zwischen den Sulfaten und Karbonaten der drei Erdalkalimetalle angewendet und unter Zugrundelegung der von Kohlrausch und Rose (**12,** 234) bestimmten Löslichkeiten der betreffenden Salze eine qualitative Übereinstimmung mit den durch die analytische Praxis gefundenen Verhältnissen nachgewiesen. Die quantitativen Beziehungen erweisen sich einigermassen abweichend; hierüber wird bald von anderer Seite Aufklärung gebracht werden. *W. O.*

---

24. Das Spektrum des Chlors von J. M. Eder und E. Valenta (Denkschr. Wien. Akad. **68,** 11 S. 1899). Nach einer geschichtlichen Einleitung, in welcher die bisherigen Beobachtungen zusammengestellt sind, teilen die Verf. ihre eigenen Erfahrungen mit. Die Ausführung der Beobachtungen war schwierig, da das Druckgebiet, in welchem hinreichend scharfe und helle Linien erhalten werden, ziemlich eng und für die verschiedenen Wellenlängen verschieden ist; auch wird das Chlor, welches im trockenen Zustande die Elektroden aus Platin nicht angreift, so lange diese kalt bleiben, bei stärkeren Strömen leicht von den Elektroden aufgenommen. Die geeigneten Drucke lagen zwischen 20 und 80 mm Quecksilber.

Das beobachtete, nicht sehr linienreiche Spektrum ist in Gestalt von Tafeln und Tabellen der Abhandlung beigelegt. Allgemeines ist zunächst nicht dazu zu sagen. *W. O.*

---

25. Welche chemischen Reaktionen verlaufen von selbst? von R. Wegscheider (Österr. Chemiker-Zeitung 1899, Nr. 10). In allgemeinverständlicher, aber dabei durchaus wissenschaftlicher Form setzt der Verf. zuerst die Irrtümlichkeit des Satzes von der grössten Arbeit auseinander und definiert dann die von selbst verlaufenden Reaktionen als solche, die unter Verlust von freier Energie stattfinden. Zum Schlusse betont er, dass dieser Satz nur etwas über die Möglichkeit der Reaktionen aussagt, nichts aber über ihre Geschwindigkeit, und dass letztere unter Umständen klein, bez. praktisch Null sein kann. Auf die Wichtigkeit der Erforschung der hier auftretenden Ursachen weist er mit Recht als eine nächste Aufgabe der Wissenschaft hin. *W. O.*

---

26. Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink von H. S. Schultze (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 323—332. 1899). Die Elektrolyse von gewöhnlichem entwässerten Chlorzink geht nicht glatt, weil sich in dem geschmolzenen Präparat immer noch Wasser befindet, welches mit dem abgeschiedenen Zink zu Oxyd reagiert und die Elektroden wie den Elektrolyt verunreinigt. Erst durch längere Elektrolyse wird das Wasser entfernt, und es erfolgt eine gute Zinkabscheidung. Andererseits gaben gewisse Zinkchloridproben eine gute Elektrolyse, unter Abscheidung von Wasserstoff in der ersten Zeit. Es ergab sich, dass dieser Zustand durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoff, der durch das Zinkchlorid gleichfalls in der Hitze festgehalten wird, entsteht. Unter diesen Umständen scheidet sich kein Oxyd ab, und der Elektrolyt bleibt klar. *W. O.*

---

27. Über die elektromotorische Wirkung des Kohlenoxydgases von V. Hopfner (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 419—451. 1899). Es wurde eine Gaskette mit Kohlenoxyd und Platin in Salzsäure gegen eine Normalelektrode geschaltet und die Spannung gemessen. Diese stellte sich schlecht ein und ergab im Mittel — 0·71. Eine Kohlenoxyd- und eine Sauerstoffelektrode gegeneinander in Salzsäure geschaltet, ergaben Spannungen zwischen 0·51 und 0·44 Volt. Die Anwendung von Kohleelektroden an Stelle des Platins ergab ähnliche Werte. Der Verf. stellt sich die Frage, wie diese Potentiale zustandekommen, gelangt aber zu keinem eindeutigen Ergebnisse.

Ein weiterer Teil der Arbeit bezieht sich auf das Borchers sche Kohlenoxydelement. Wenn man darin die Kupferelektrode durch Platin ersetzt, wird die Spannung sehr klein. Der Sauerstoff an der Kathode erweist sich als wesentlich. Eine Entscheidung über die Arbeitsweite dieser Kette, für welche eine Spannung von rund 0·4 Volt gemessen wurde, konnte nicht erzielt werden.

W. O.

---

28. Magnetische Kraftlinienbilder von W. Leick (Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen **2**, 4. 1899). Es wurden die mit Feilspänen auf schwarzem Papier, unter dem eine photographische Platte lag, erzeugten Kraftlinienbilder durch Röntgenstrahlen auf die Platte projiziert. Die in photographischer Wiedergabe beigelegten Ergebnisse zeigen die Kraftlinien in schöner Entwickelung und mit bemerkenswerter Schärfe. *W. O.*

---

29. Über die beim Benetzen fein verteilter Körper auftretende Wärmetönung von S. Lagergreen (Bijh. t. K. Svenska Vet. Ak. Hand. **24**, 2, Nr. 5, 14 S. 1899). Die Auffassung, dass die Benetzungswärme von einer Verdichtung der Flüssigkeit an der Oberfläche der festen Stoffe herrühre, ist durch Meissner erschüttert worden (Wied. Ann. **29**, 114), welcher fand, dass Wasser unter 4°, bei welchem sich das Zeichen der Kompressionswärme umkehrt, doch auch eine Wärmeentwickelung beim Benetzen hergiebt.

Der Verf. zeigt nun, dass sich das Zeichen der Kompressionswärme des Wassers unter 4° wieder umkehren und mit der gewöhnlich auftretenden Wärmeentwickelung übereinstimmend werden muss, wenn man einigermassen grosse Drucke anwendet. Durch solche wird das Dichtemaximum nach niederen Tem-

peraturen verschoben, und damit fällt der Grund für die Umkehrung des Zeichens, der in dem negativen Ausdehnungskoëffizienten liegt, fort.

Die durchgeführte Rechnung ergiebt, dass die Verschiebung des Maximums dem Drucke fast proportional ist, und dass es schon durch etwas über 200 Atm. auf 0° gebracht wird. Die Versuche von Chappuis über die Benetzungswärme der Holzkohle durch Wasser führen zu der Annahme, dass die Flüssigkeitshaut unter einem Drucke von 6150 Atm. steht.

Der Verf. schliesst daraus, dass man die ganze Erscheinung als eine Kompression der benetzenden Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers aufzufassen habe. Hiergegen möchte der Ref. folgendes Bedenken geltend machen. Eine komprimierte Wassermasse muss einen grösseren Dampfdruck haben, als ungepresstes Wasser. Die Erfahrung zeigt aber ausnahmelos, dass der Dampfdruck des adsorbierten Wassers kleiner ist als des gewöhnlichen. Es erscheint daher richtiger, die Adsorptionen als Wirkungen der Oberflächenenergie aufzufassen, die zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper ebenso vorhanden ist, wie zwischen Flüssigkeit und Dampf oder zwischen zwei Flüssigkeiten.

W. O.

---

30. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe von S. Lagergreen (Bijhang t. K. Svenska Vet. Ak. Handl. 24, 2, Nr. 4. 49 S. 1899). Es wurde die Adsorption verschiedener in Wasser gelöster Salze durch Tierkohle, Kaolin und Glaspulver untersucht. Seine Ergebnisse fasst der Verf. folgendermassen zusammen:

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Adsorption erfolgt, ist in einem gegebenen Zeitmoment proportional der Differenz zwischen der schliesslich adsorbierten und der zur Zeit t adsorbierten Menge.

Die Adsorption nimmt mit steigender Temperatur ab.

Neutrale Salzlösungen, die in Berührung mit Kohle oder Kaolin gestanden haben, reagieren auch nach erfolgter Adsorption neutral.

Salzlösungen, die mit einem adsorbierenden Stoffe behandelt werden, ergeben nicht alle Abnahme der Konzentration nach der Berührung, sondern es giebt auch Lösungen, welche eine Zunahme der Konzentration oder negative Adsorption zeigen.

Zwischen der Adsorption und der Natur der Salze lassen sich gewisse Beziehungen aufstellen. So geben die Chloride eine ausgesprochene negative Adsorption, und die Nitrate eine positive, während die Sulfate wenig beeinflusst zu werden scheinen.

Die bisherige Anschauung, nach welcher die sogenannte Adsorption in der Anziehung eines gelösten Stoffes auf Grund einer mechanischen Affinität zwischen dem adsorbierenden und adsorbierten Stoffe bestehe, reicht nicht zur Erklärung der beobachteten Thatsachen aus.

Die Adsorptionserscheinung lässt sich aus der eigentümlichen Beschaffenheit derjenigen Flüssigkeitsschicht ableiten, welche einen in die betreffende Flüssigkeit eingetauchten benetzten Körper umgiebt.

Der nach dem Körper, z. B. einem Kohlekörnchen, gerichtete mittlere Druck, unter welchem eine solche Schicht sich befindet, muss nach Tausenden von Atmosphären geschätzt werden.

Bei diesem hohen Drucke ist die Löslichkeit eines Salzes eine andere, als bei Atmosphärendruck.

Es müssen sich aus diesem Grunde in der benetzenden Schicht und in der übrigen Flüssigkeit verschiedene Konzentrationen herstellen.

Infolge dieses Umstandes muss an der Grenze zwischen der benetzenden Schicht und der übrigen Flüssigkeit eine Diffusion des Salzes eintreten.

Ist die Löslichkeit des betreffenden Salzes bei hohen Drucken grösser, als bei Atmosphärendruck, so muss das Salz in die benetzende Schicht von aussen diffundieren, es muss also eine positive Adsorption beobachtet werden.

Nimmt die Löslichkeit mit steigendem Druck ab, so muss die Diffusion nach aussen gerichtet sein und somit zu einer negativen Adsorption Anlass geben.

Sofern es bisher zu überschauen, wird diese Theorie durch die thatsächlich beobachteten Adsorptionen in sehr guter Weise bestätigt. —

Der Ref. hat den Verf. mit eigenen Worten reden lassen, damit keine unbeabsichtigte Entstellung seiner Ansichten eintritt. Diese sind nun nach zwei Richtungen angreifbar. Einmal unterliegt die Existenz einer komprimierten Flüssigkeitsschicht an der Oberfläche der festen Stoffkörper erheblichen Zweifeln (vgl. das vorige Referat); sodann hat aber die Veränderung der Löslichkeit fester Stoffe mit dem Drucke mit den hier erörterten Erscheinungen aus folgendem Grunde nichts zu thun. Jene Veränderlichkeit bezieht sich auf das Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der gesättigten Lösung, und an dem Zeichen und Betrage der Veränderung ist die Beschaffenheit der ersten ebenso beteiligt, wie die der letzten. Hier aber handelt es sich gar nicht um die feste Phase, da die Lösungen immer ungesättigt sind, und deren Eigenschaften können daher die Erscheinungen überhaupt nicht bestimmen. Der Gedanke des Verf. liesse sich vielleicht durchführen, wenn die Änderung des chemischen Potentials des gelösten Stoffes mit dem Drucke auf irgend eine Weise unabhängig bestimmt werden könnte; doch ist dazu zur Zeit wohl kaum Material vorhanden.

Nach der Meinung des Ref. ist die theoretische Auffassung dieser Erscheinungen in der Richtung zu suchen, dass infolge der Oberflächenenergie an jeder Benetzungsfläche ganz allgemein eine andere Konzentration herrschen muss, als in der Flüssigkeitsmasse. Es ist dabei gleichgültig, ob die Oberfläche eine gewöhnliche „freie“, d. h. an Dampf grenzende Flüssigkeitsfläche ist, oder irgend eine andere Grenzfläche. Die Theorie solcher Gleichgewichte ist von Gibbs in seiner grossen Abhandlung bereits entwickelt worden, und für die Forschung bleibt zunächst die Aufgabe, die hier auftretenden Koëffizienten nach Wert und Abhängigkeit von anderen Grössen zu untersuchen. *W. O.*

---

31. Über das Leitvermögen des geschmolzenen Chlorzinks von H. S. Schultze (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 333—339. 1899). An einem mittels Elektrolyse gereinigten Material wurden folgende Werte (Ohm für 1 ccm) erhalten:

t	*L*	*t*	*L*	*t*	*L*
700	**0·460**	630	0·323	560	0·1925
690	0·439	620	0·309	550	0·180
680	0·4185	610	0·295	540	0·161
670	0·399	**600**	**0·279**	530	0·144
660	0·375	590	0·261	520	0·131
650	0·354	580	0·238	510	0·118
640	0·338	570	0·214	**500**	**0·104**



t	L	t	L	t	L
490	0·093	390	0·0221	**300**	0·00186
480	0·0835	380	0·0144	290	0·00087
470	0·0750	370	0·0138	280	0·00048
460	0·0655	360	0·0109	270	0·00022
450	0·0570	350	0·0088	260	0·00011
440	0·0520	340	0·0070	250	0·000026
430	0·0445	330	0·0050	240	0·000015
420	0·0365	320	0·0038	230	0·000008
410	0·0306	310	0·0029	225	0·000006
400	**0·0260**				

W. O.

---

32. Über Wurzelausscheidungen von R. Cohn (Die Landw. Versuchsst. 1899, 315—326). Der Verf. ist bestrebt, die Errungenschaften der neueren allgemeinen Chemie auf die pflanzenphysiologischen Probleme anzuwenden. Er zeigt aber dabei ein so geringes Mass von Vertrautheit mit den physikalischen Voraussetzungen dieser Errungenschaften, dass seine Ergebnisse in hohem Masse schwankend erscheinen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass den von ihm beobachteten Verhältnissen der sauren oder alkalischen Reaktion in der Nähe vegetierender Pflanzen eine physiologische Bedeutung zukommt; in der Weise, wie er sie darstellt, dürfen indessen die Beobachtungen keinesfalls aufgefasst werden. *W. O.*

---

33. Hochspannungsbatterien von Feussner (Elektrotechn. Zeitschr. 1899, Heft 35). Der Verf. beschreibt die Erfahrungen, welche er bei der Aufstellung von Hochspannungsbatterien in der Reichsanstalt gemacht hat. Bei den Schwierigkeiten, mit denen fast alle zu kämpfen hatten, welche sich mit derartigen Arbeiten befasst haben, wird die Mitteilung der Ergebnisse des Verf. vielen willkommen sein. Die Einzelheiten wird jeder in der Urschrift nachlesen wollen, es kann daher auf ihre Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet werden. *W. O.*

---

34. Neue Formen elektrischer Widerstandssätze von Feussner (Elektrotechn. Zeitschr. 1899, Heft 34). Die Notwendigkeit neuer Formen hat sich aus der Anwendung stärkerer Ströme und höherer Spannungen ergeben; auch war die grosse Kapazität der alten Formen vielfach hinderlich, z. B. bei der Benutzung von Wechselstrom zu Widerstandsbestimmungen. Die wesentlichste Neuerung besteht darin, dass die Widerstände aus feinem, flachgewalztem Konstantandraht hergestellt werden, welcher nackt auf Glimmerscheiben von 5 cm Breite und 20 cm Länge gewickelt und mit Lack befestigt wird. Stärkere Drähte werden gewellt und schmiegen sich dann gut an den Glimmer an. Solche Widerstandskörper sind frei von Induktion und Kapazität und vertragen wegen der guten Wärmeabgabe ganz erhebliche Stromstärken. Die Kästen werden entsprechend mit guter Ventilation gebaut. Weitere Einzelheiten sind in der Abhandlung nachzusehen.
W. O.

---

35. Die verhältnismässige Wirksamkeit und Brauchbarkeit verschiedener Destillationsaufsätze nebst der Beschreibung einiger neuer Formen, welche besondere Vorteile besitzen von S. Young (Trans. Chem. Soc. 1899, 679—710).

Die Abhandlung enthält Untersuchungen über die Wirksamkeit der gebräuchlichsten Aufsätze für gebrochene Destillation. Ferner werden einige neue Formen mitgeteilt. Eine einfach herzustellende wird erhalten, wenn man einen Glasstab an einer Stelle erweicht und zusammenschiebt, wodurch eine Art Teller gebildet wird. Dies wiederholt man etwa zwanzigmal und stellt den so erhaltenen Scheibenstab in einen einfachen Röhrenaufsatz, indem man durch Ansätze an den Enden seine axiale Lage sichert. Der Aufsatz eignet sich besonders für höher siedende Gemische und ist sehr wirksam.

Der Röhrenaufsatz mit kugelförmigen Erweiterungen wird erheblich verbessert, wenn man die Kugeln an der oberen Seite eindrückt, so dass sie die Gestalt einer Birne annehmen. Diese Form wird als die beste für höher siedende Flüssigkeiten bezeichnet.

Andere Formen beruhen auf demselben Prinzip, wie der Regnaultsche Siedepunktsapparat, d. h. die Dämpfe werden gezwungen, durch mehrere übereinandergestellte Glocken abwechselnd oben und unten durchzugehen. Die Form zeichnet sich durch grosse Kürze aus und ist sehr wirksam. Zur Vermehrung der Wirkung können mehrere solche Systeme übereinander angebracht werden.

Die Einzelheiten über diese und andere Apparate müssen in der Abhandlung nachgesehen werden. *W. O.*

---

36. Über den Einfluss des Molekularvolumens auf die innere Reibung der Gase von G. Jäger (Wien. Akad. Sitzungsber. **108**, März 1899). Die Abhandlung erörtert die Änderungen, welche an den gewöhnlichen Formeln der kinetischen Gastheorie für die Reibung anzubringen sind, wenn man auf das Volum der Molekeln und ihre Wechselwirkung Rücksicht nimmt. Ebenso wird ein Einwand gegen die gewöhnliche Ableitung der Reibungsformel gemacht, der auf der Berücksichtigung des Molekularvolumens beruht, und demzufolge an Stelle der gebräuchlichen Formel $\eta = {}^1/_3 \varrho c \lambda$ zu setzen ist: $\eta = {}^5/_{12} \varrho c \lambda$. *W. O.*

---

37. Zur Grösse der Molekel von G. Jäger (Wien. Akad. Sitzungsber. **108**, Febr. 1899). Aus dem Verhältnis der elektrischen Kraft, welche unter gegebenen Umständen auf ein Ion wirkt, zu der dabei erlangten Geschwindigkeit lässt sich, wenn man annimmt, dass die Joulesche Wärme durch Reibung der kugelförmig gedachten Ionen am Wasser entsteht, die Grösse einer Molekel berechnen, wenn man ausserdem eine Annahme über ihre Dichte macht. Denn die Reibungsarbeit in der Zeiteinheit ist gleich $6\pi\eta c^2 R$, wo η den Reibungskoëffizienten, c die Geschwindigkeit und R den Kugelradius bedeutet. Die Geschwindigkeit ergiebt sich aus den bekannten Rechnungen von Kohlrausch, die Arbeit ist gleich der durch den Strom Eins verbrauchten elektrischen Energie. Setzt man die Dichte der Chlorionen auf 1·66, den grössten für flüssiges Chlor gefundenen Wert, so folgt der Durchmesser eines Chlorions gleich 66.10^{-9} cm, also ein mit den sonst erhaltenen Zahlen übereinstimmender Wert. *W. O.*

---

38. Anwendung des flüssigen Wasserstoffs für die Herstellung hoher Luftleeren, nebst deren spektroskopischer Untersuchung von J. Dewar (Proc. Roy. Soc. **64**, 231—238. 1899). Extrapoliert man den Dampfdruck des Sauerstoffs

und Stickstoffs auf die Temperatur des siedenden Wasserstoffs, 35° abs., so findet man ausserordentlich kleine Werte, die für das erste Gas bei 0·00002 bis 0·00008, für das zweite bei 0·0015 mm Quecksilber liegen. Die wirklichen Werte müssen noch kleiner sein, weil sich die Extrapolation auf die flüssigen Stoffe bezieht, während sie bei der fraglichen Temperatur fest sind. Wenn man also ein geschlossenes Gefäss an einer Stelle mit flüssigem Wasserstoff kühlt, so kann der nachbleibende Druck nicht 0·000001 Atm. überschreiten.

In der That wurden auf solche Weise Röhren erhalten, durch welche der Funke unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht mehr durchging, und die erhitzt werden mussten, um Entladungen zu ermöglichen.

Die spektroskopische Untersuchung solcher Röhren, die vorher nicht sorgfältig gereinigt worden waren, ergab immer das Wasserstoffspektrum, und zwar das erste und Andeutungen des zweiten; daneben das des Kohlenoxyds. Waren die Röhren mit atmosphärischem Stickstoff gefüllt, so konnte nach dem Ausfrieren desselben mit Wasserstoff die gelbe Linie des Heliums und die des Neons gesehen werden.

Ob der Wasserstoff als Gas in der Luft in geringen Mengen vorkommt oder von vorhandener Feuchtigkeit herrührt, konnte nicht entschieden werden. Es wurden mit Luftfüllung unter Umständen Röhren erhalten, welche keinen Wasserstoff zeigten.

Flüssiger Wasserstoff ist somit ein äusserst wirksames Mittel, um in wenigen Augenblicken luftleere Röhren zu erhalten. *W. O.*

---

39. Über die Gleichung von van't Hoff und das Molekulargewicht der Flüssigkeiten von C. L. Speyers (Journ. Amer. Soc. **21**, 725—732. 1899). Durch die Anwendung des van't Hoffschen Kreislaufes auf beliebig konzentrierte Lösungen findet der Verf. die Gleichung wieder, welche van't Hoff für sehr verdünnte Lösungen abgeleitet hatte. Beim Vergleich der empirischen Gleichung von Raoult $n/N = (p - p')/p'$ mit den Dampfdruckversuchen von Noyes und Abbot, Goodwin und Burgess, Linebarger und Lehfeldt findet er die Gleichung von Raoult in viel besserer Übereinstimmung mit der Erfahrung, als die theoretische $n/N = \ln p/p'$. Die Ursache dieses Widerspruchs vermag er nicht aufzuklären. *W. O.*

---

40. Über den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs unter vermindertem Druck von J. Dewar (Proc. Roy. Soc. **64**, 227—230. 1899). Eine vorläufige Berechnung des Einflusses, welchen die Verminderung des Druckes auf den Siedepunkt des Wasserstoffs haben könnte, ergiebt, dass durch eine Druckverminderung auf 2·5 cm die Temperatur nur um etwa 10° fallen soll. Als jedoch der Versuch gemacht wurde, entstand nur eine (mit dem Platinwiderstandsthermometer gemessene) Temperaturerniedrigung von einem Grad. Irgend ein Fehler konnte nicht entdeckt werden; auch wurde eine ähnliche geringe Temperaturänderung unter Benutzung eines Thermoelements gefunden. Der Verf. behält sich die Aufklärung dieser Verhältnisse für spätere Versuche vor. *W. O.*

---

41. Wechselzersetzungen gewisser Salze, die in flüssigem Ammoniak sind von E. C. Franklin und C. A. Kraus (Amer. Chem. Journ. **21**,

1—8. 1899). Es wurden die Salze von 15 Metallen, welche in flüssigem Ammoniak gut löslich sind, mit Ammoniumchlorid, -bromid, -jodid, -chromat, -borat, die alle gleichfalls in flüssigem Ammoniak leicht löslich sind, zusammengebracht und auf die Entstehung eines Niederschlages beobachtet. Die Produkte sind noch nicht untersucht; über das Entstehen oder Ausbleiben von Niederschlägen sind ausführliche Tabellen mitgeteilt. Diese zeigen im allgemeinen, dass wie in wässerigen Lösungen sich die Salze bilden, welche in dem Lösungsmittel schwerlöslich sind. *W. O.*

---

42. **Einige Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks** von E. C. Franklin und C. A. Kraus (Amer. Chem. Journ. **21,** 8—14. 1899). Die Verf. stellen die Eigenschaften zusammen, welche flüssiges Ammoniak mit flüssigem Wasser gemeinsam hat, so die grosse dissociierende Kraft, die sich in der guten Leitfähigkeit ammoniakalischer Salzlösungen zeigt, der schnelle Austausch der Ionen gelöster Salze (siehe das vorige Referat), die Fähigkeit, als Krystallammoniak aufzutreten. Die spezifische Wärme ist nach den verschiedenen Experimentatoren rund Eins, wenn die Zahlen auch noch sehr auseinandergehen.

Vorläufige Versuche über die Verdampfungswärme ergaben 326—332 Kal. beim Siedepunkt —38°. Die Regel von Trouton ergiebt 358 Kal. *W. O.*

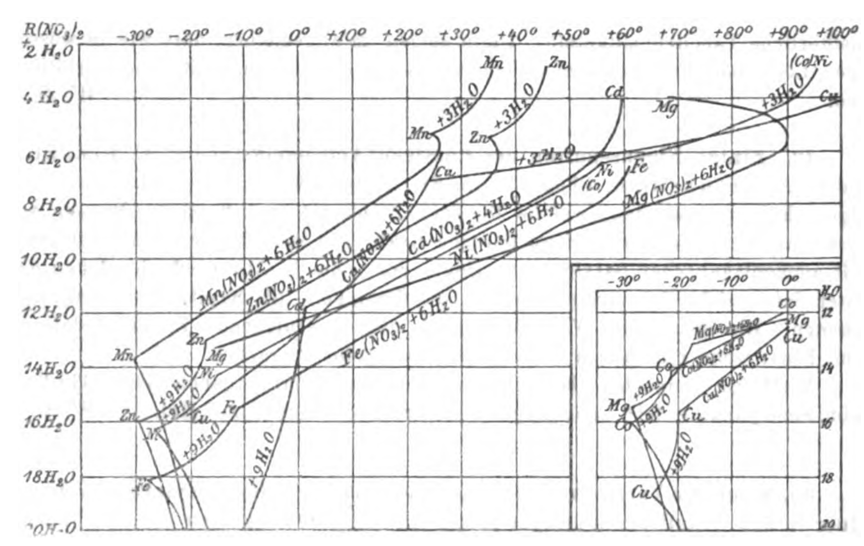
---

43. **Über die Vertretbarkeit von Sauerstoff, bez. Hydroxylgruppen durch Fluor in den Alkalisalzen einiger Metalloid- und Metallsäuren** von R. F. Weinland (Habilitationsschr., Univ. München 1899, 68 S.). Im Anschluss an die schon bekannten Fälle des Eintritts von Fluor in die Metallsäuren der vier- und fünfwertigen Gruppe wurde untersucht, ob auch bei den nichtmetallischen Säuren, insbesondere denen der Metalloide mit höherem Verbindungsgewicht, eine solche Substitution möglich sei. In der That wurden solche Fluorabkömmlinge bei den Jodaten, Phosphaten, Sulfaten, Selenaten, Telluraten, Dithionaten der Alkalimetalle nachgewiesen und untersucht. Die Einzelheiten müssen in der Abhandlung nachgesehen werden. *W. O.*

---

44. **Über Strahlung, Temperatur und spezifische Wärme** von C. Puschl (Jahresber. des Obergymn. Seitenstetten 1899, 22 S.). Ausser einer wiederholten Darlegung der Ansichten des Verf., nach welcher die wesentlichste Wechselwirkung zwischen den Atomen der Stoffe in ihrer gegenseitigen Strahlung besteht, wird eine Erweiterung des Gesetzes von Dulong und Petit entwickelt, welche darauf hinauskommt, dass ausser mit dem normalen Werte der Atomwärme 6 die Atome noch mit den Wärmen 3 und 3/2 in Verbindungen vorkommen können; die Molekularwärme setzt sich aus entsprechenden Wärmen additiv zusammen. Es werden ziemlich viele Beispiele berechnet, welche zeigen, dass man durch geeignete Annahmen über die halben, bez. Viertelwerte die beobachteten Wärmekapazitäten im Einklang mit der Erfahrung darstellen. Doch hat sich der Verf. nicht darüber geäussert, wie die sehr verschiedenen Temperaturkoëffizienten der spezifischen Wärme hiermit in Übereinstimmung zu bringen sind. Durch diese wird das Verhältnis der verschiedenen Molekularwärmen zu einander mit wechselnder Temperatur stetig gegeneinander verschoben, während das benutzte Schema nur sprungweise Verschiedenheiten gestattet. *W. O.*

45. Über die Löslichkeit einiger Metallnitrate von R. Funk (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 393—418. 1899). Die Löslichkeitsverhältnisse sind durch das Auftreten verschiedener Hydrate verwickelt. Eine Übersicht gewährt die beistehende Figur. Das Interessanteste sind die beim Mangan-, Zink- und insbe-



sondere beim Magnesiumnitrat vorhandenen Wendepunkte der Löslichkeit, welche dort auftreten, wo die gesättigte Lösung des Hydrats die gleiche Zusammensetzung hat, wie das Hydrat selbst. An solchen Punkten erfährt bekanntlich das Hydrat eine Schmelzung, welche ganz dieselben Eigentümlichkeiten hat, wie die Schmelzung eines einheitlichen Stoffes. *W. O.*

---

46. Über das Verhalten des Phosphors gegen wässerig-alkoholisches Alkali von A. Michaelis und M. Pitsch (Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 337—339). Wird fein verteilter Phosphor mit einem Volum Natron von 10% und 2 Volumen Alkohol übergossen, so löst er sich mit dunkelroter Farbe, während sich Wasserstoff entwickelt, der mit Spuren Phosphorwasserstoff verunreinigt ist. Die Flüssigkeit giebt nach dem Neutralisieren einen Niederschlag, der sich als Phosphoroxyd, P_4O, erweist. Die Lösung geht im Laufe der Zeit, schnell beim Erwärmen, unter Entwickelung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff in Hypophosphit über. *W. O.*

---

47. Über die Löslichkeit des Schwefels in Wasser und Glycerin von O. Bütschli (Zeitschr. f. Krystall. **31**, 277—279. 1899). Unter Bezugnahme auf ähnliche Mitteilungen von Salomon beschreibt der Verf. Erscheinungen, welche dem Verhalten der Tröpfchen von überkaltetem Schwefel in der Luft ganz entsprechen. Wie in diesem Falle wächst in einem Präparate aus überkalteten Schwefeltröpfchen, die in Wasser oder Glycerin eingebettet sind, ein freiwillig entstandener Krystall (die Tröpfchen erstarren gewöhnlich als Sphärokrystalle) weiter, indem er lange Nadeln aussendet, welche bei Berührung mit einem anderen Tröpfchen dieses zum Erstarren bringen. Die Krystalle sind die zweite monokline Form des Schwefels, also eine metastabile Form.

Das Wachstum dieser Krystalle ist ein Beweis dafür, dass der überkaltete Schwefel in Wasser und Glycerin löslich ist, und dass die Löslichkeit der krystallinischen Form, wie notwendig, geringer ist, als die der überkalteten Flüssigkeit. *W. O.*

---

48. Dampfdrucke, spezifische Volume und kritische Konstanten des normalen Heptans von S. Young (Chem. Soc. Trans. 1898, 675—681). Um an möglichst vergleichbarem Material den Zusammenhang zwischen den Abweichungen von dem Theorem der übereinstimmenden Zustände und der chemischen Natur der Stoffe zu untersuchen, fügt der Verf. seinen älteren Messungen über die niederen Paraffine solche über Normalheptan zu, das er von Thorpe erhalten hat. Die Ergebnisse sind in Tabellen dargestellt, die hier nicht wiedergegeben werden können; die kritischen Konstanten sind: Temperatur 266·9°, Druck 2041·5 cm, Dichte 0·2344 (bez. spezifisches Volum 4·266 und Molekularvolum 425·7). Die kritischen Dichten der vier bisher untersuchten Paraffine sind nahezu gleich: Isopentan 0·2344, *n*-Pentan 0·2324, *n*-Hexan 0·2343, *n*-Heptan 0·2344.

Bezüglich der korrespondierenden Zustände ergiebt sich, dass die „reduzierten“ Siedepunkte der Paraffine nicht gleich sind, sondern mit dem Molekulargewicht zunehmen, wenn auch nur wenig. Ebenso verhalten sich die reduzierten Dampfvolume, während die reduzierten Flüssigkeitsvolume abnehmen. Eine eingehendere Erörterung der Verhältnisse soll erfolgen, nachdem weiteres Material gesammelt sein wird. *W. O.*

---

49. Studien über Tautomerie von L. Knorr. III. Abh. (Lieb. Ann. **306**, 332—393. 1899). Von optisch inaktiven Diacetbernsteinsäureestern lassen sich sieben Isomere voraussehen, von denen fünf gefunden worden sind. Es sind zwei Ketoformen, zwei Doppelenolformen; die fünfte ist noch nicht unzweideutig bestimmt, doch ist es jedenfalls eine Enolform.

Durch die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit nebst den spezifischen Reaktionen der Enolformen mit Eisenchlorid liessen sich die auftretenden Gemische oft genügend erkennen und trennen, so dass ein Einblick in ihre Umwandlungsverhältnisse gewonnen werden konnte. Der Verf. ist nicht mit den Gesichtspunkten der heutigen Gleichgewichtslehre an seine Arbeit gegangen; um so interessanter ist es, dass seine schliesslich gewonnenen Ergebnisse diesen Gesichtspunkten vollkommen entsprechen. Sie lassen sich dahin zusammenfassen, dass einheitliche Stoffe nur in fester Gestalt vorkommen; so wie einer der Stoffe durch Schmelzen oder Auflösen in den flüssigen Zustand übergeführt wird, beginnt eine Umwandlung, die schneller oder langsamer verläuft (im vorliegenden Falle meist so langsam, dass man die Stufen der Umwandlung bequem verfolgen kann), bis ein Gleichgewicht erreicht ist, an welchem im allgemeinen alle möglichen Formen beteiligt sind. Freilich ist nicht jede Form in solchen Mengen vorhanden, dass sie sich isolieren oder analytisch nachweisen lässt.

Der Weg, unbeständige Formen zu erhalten, ist immer der eine: man lässt sie aus irgend einer Verbindung entstehen. Es macht sich dann das allgemeine Prinzip geltend, dass die unbeständige Form zuerst entsteht.

Über diese einfachen Grundlagen lagern sich in der Darstellung des Verf. noch einige entbehrliche Zuthaten, die der Leser, der die schöne Arbeit im Lichte der eben ausgesprochenen Prinzipien studiert, leicht erkennen wird. Ins-

besondere erscheint die Definition der beständigsten Form als der, welche im Schmelzfluss in grösster Menge anwesend ist, verfehlt, und man thut besser, den Begriff der Beständigkeit auf die festen Formen zu beschränken, wo er durch den Umwandlungspunkt scharf gekennzeichnet ist. Nach bekannten Prinzipien ist die Reihe der Beständigkeiten identisch mit der umgekehrten Reihe der Löslichkeiten.

Die Einzelheiten der sehr lehrreichen Untersuchung entziehen sich der Berichterstattung; der Leser, welcher sich für diese Vorgänge interessiert, wird ohnedies die Abhandlung nachsehen wollen. *W. O.*

---

50. Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik von R. Abegg und R. Bodländer (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20,** 453—499. 1899). Es wird der (wohl zuerst vom Ref. **1,** 409 aufgestellte) Begriff der Verwandtschaft der Stoffe zur Elektrizität oder die Ionenbildungstendenz benutzt, um eine Systematik der salzartigen Verbindungen zu gewinnen. Zunächst erörtern die Verff. die Mittel, diese Tendenz selbst zu bestimmen, und finden Schwierigkeiten darin, dass man zwar den Unterschied der freien Energie zwischen den Elementen im gewöhnlichen Zustande und den entsprechenden Ionen für eine bestimmte Konzentration bestimmen kann, jedoch nicht mit den „freien Atomen“. Sie bringen dadurch überflüssigerweise ein hypothetisches Element in ihre sehr bemerkenswerten Betrachtungen, die ohne dieses nur an Klarheit gewinnen würden.

Es wird nacheinander die Bestimmung der Grösse der Verwandtschaft zur Elektrizität oder die Elektroaffinität aus den Erscheinungen der Löslichkeit (vgl. Bodländer **27,** 68) und dem Dissociationsgrade dargelegt und auf die grossen Schwierigkeiten einer exakten Messung hingewiesen.

Dann gehen die Verff. zur Betrachtung der komplexen Verbindungen über und definieren diese wie folgt: „Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem existenzfähigen Ion (Einzelion) mit einer elektrisch neutralen Molekel (Neutralteil) darstellt.“ Für die Beständigkeit der komplexen Ionen werden Regeln aufgestellt, die je nach der Beschaffenheit der Verbindung etwas verschieden zu formulieren sind. Ist der Neutralteil eine salzartige Verbindung, so wird der Komplex um so unbeständiger sein, je grösser das Ionisationsbestreben der Bestandteile des Neutralteiles ist und umgekehrt. Der Einfluss des Einzelions ist daraus abzuleiten, dass der Komplex eine grössere Verwandtschaft zur Elektrizität hat, als das Einzelion; es werden also vorzugsweise schwache Einzelionen sich durch Komplexbildung zu stärken suchen, also auch vorwiegend zur Komplexbildung geeignet sein. Dass es viel mehr komplexe Anionen als Kationen giebt, hängt damit zusammen, dass viel mehr schwache Anionen als Kationen vorhanden sind. Eine dritte Gruppe komplexer Ionen besteht aus zwei Bestandteilen, welche beide als Ionen bestehen können. Auch hier ist die Neigung zur Komplexbildung um so grösser, je schwächer die Ionen sind.

Sehr mannigfaltig sind die Einflüsse neutraler, d. h. nicht salzartiger Neutralteile. Je nach ihrer Natur können sie zur Verstärkung von Kationen wie Anionen dienen. Die verschiedenen betrachteten Fälle können nicht wiedergegeben werden; die Verff. gelangen schliesslich dazu, fast alle zusammengesetzten Ionen in solchem Sinne als komplexe zu betrachten. Besonders eingehend behandeln sie den Einfluss des Ammoniaks und des Wassers.

Schliesslich wird der Zusammenhang der Elektroaffinität mit dem periodischen System behandelt. *W. O.*

---

51. Über Umlagerungen: die Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonin von Zd. H. Skraup (Sitzungsber. Wien. Akad. **108,** Juni 1899. 32 S.). Wenn man Cinchonin mit starken Säuren zusammenbringt, so wird es in α-Isocinchonin verwandelt. Es entstehen bei höherer Temperatur andere Basen daneben, bei niederer wesentlich nur die genannte. Doch bildet sich bei der Anwendung von Halogenwasserstoff gleichzeitig immer ein Additionsprodukt mit diesem, und der Verf. nimmt im Sinne der alten Liebigschen Vorstellung von der Übertragung der chemischen Bewegung an, dass beide Reaktionen ursächlich miteinander verknüpft seien, so dass die Umlagerung nicht eintreten kann, wenn nicht Addition stattfindet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter sonst gleichen Umständen für Jodwasserstoffsäure am grössten, kleiner für Bromwasserstoff und noch kleiner für Chlorwasserstoff. Die beiden Reaktionen, die Umlagerung und die Addition, gehen parallel, doch nicht ganz; das Verhältnis, in welchem beide gleichzeitig erfolgen, oder das „Umwandlungsverhältnis“ ist für Chlor- bis Jodwasserstoff 0·8, 3 und 8. Die Reaktion wird dadurch verwickelter, dass auch das α-Isocinchonin Halogenwasserstoff addiert, wenn auch langsamer, so dass schliesslich alle Base in Additionsprodukte verwandelt wird.

Da Salpetersäure kein Additionsprodukt giebt, und unter ähnlichen Konzentrationsverhältnissen wie die Salzsäure keine (d. h. wohl nur sehr langsame) Umwandlung bewirkt, so schliesst der Verf. mit Recht, dass es sich nicht um eine einfache Wasserstoffionenkatalyse handelt. Wenn er aber meint: „Es sind viele . . . analoge . . . Umwandlungen bekannt, welche durch Zufuhr von Energie, sei es in Form von Wärme oder Licht, vor sich gehen, und deshalb dürfte gegen eine Auffassung prinzipiell nichts einzuwenden sein, nach welcher, wie in den hier betrachteten Prozessen, ein chemischer Prozess direkt die Energie für einen Umlagerungsprozess liefern soll. Dass bei den additionellen Prozessen Energie austritt, ist ganz zweifellos“, so sind hier doch die Verhältnisse falsch aufgefasst. Umlagerungen, wie die hier vorliegende, bedürfen keiner Zufuhr von Energie, sondern verlaufen freiwillig, d. h. unter Verlust von freier Energie, und die Mitwirkung der Säuren bewirkt nur eine Beschleunigung des Vorganges. Auch das Deutlichwerden solcher Umwandlungen bei höherer Temperatur beruht nicht auf der Aufnahme von Wärmeenergie, denn der zweite Hauptsatz ist bei höherer Temperatur nicht verletzlicher, als bei niedriger, sondern auf Reaktionsbeschleunigung. Einer Energiezufuhr bedarf es in einem Falle so wenig, wie im anderen.

Wenn also irgend ein Zusammenhang zwischen Additionsfähigkeit und umlagernder Wirkung besteht, so ist es jedenfalls nicht der vom Verf. angenommene. Schon die von ihm angestellte Schätzung, dass die Reaktionswärmen bei der Addition in den drei Fällen nicht sehr verschieden ist, während das Umwandlungsverhältnis sich wie 1 : 10 ändert, und ausserdem im umgekehrten Sinne, hätte ihn an der Verlässlichkeit seiner Überlegung zweifelhaft machen sollen.

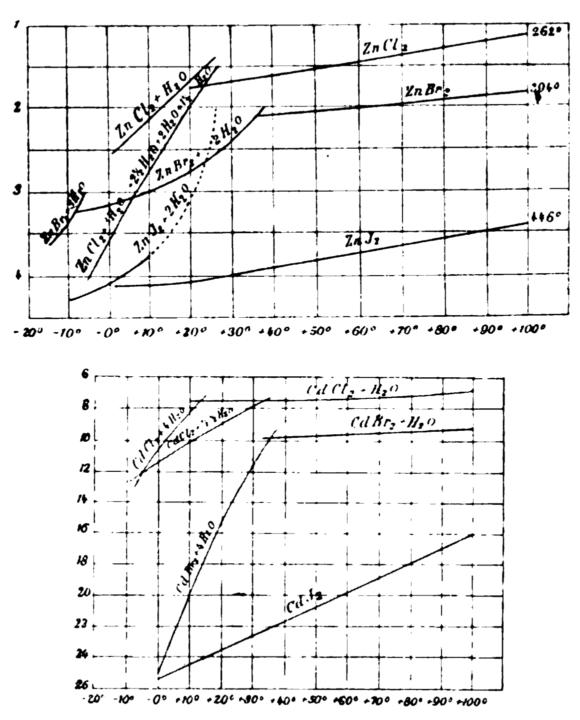
Ferner verdient untersucht zu werden, wie es sich mit der Umwandlung durch Schwefelsäure verhält, welche gleichfalls stattfindet.

Im übrigen ist mit Dank anzuerkennen, dass der Verf. hier einen der so wichtigen Fälle katalytischer Umlagerungen eingehender untersucht hat. Doch

hat die Geschichte gerade dieses Gebietes gelehrt, wie gefährlich es ist, mit bestimmten Vorstellungen über den „Mechanismus" derartiger Vorgänge an die Arbeit zu gehen. Die Neigung, eine solche Vorstellung zu bestätigen, verhindert den Beobachter fast immer an der Abrundung seiner Versuche, denn diese Verhältnisse zeigen solche Mannigfaltigkeiten, dass Analogieschlüsse hier weniger als irgend sonst zulässig und nützlich sind. *W. O.*

---

52. Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Kadmiums von R. Dietz (Zeitschr. f. anorg. Chemie **20,** 240—263. 1899). Die Ergebnisse der Untersuchung sind in den beiden beifolgenden Zeichnungen niedergelegt.



W. O.

---

53. Über feste Lösungen von A. Fock (Neues Jahrb. f. Miner. **1,** 71—75. 1899). Ein polemischer Aufsatz, der sich gegen die Abhandlung von Bodländer (**29,** 180) wendet. *W. O.*

---

54. Das absolute Masssystem von O. Lehmann (Verh. des Naturw. Vereins Karlsruhe **12,** 25 S. 1899). Der Verf. giebt eine Geschichte der Entwickelung des absoluten Systems und legt dann seine Meinung dahin dar, dass er für den Ingenieur und für die Einführung beim ersten Unterricht das Kilogramm als Krafteinheit beibehalten will, während das cm-g-sek.-System der theoretischen Physik vorbehalten sein soll. Gegen das letztere System macht er den Einwand, dass die Einheiten bald viel zu gross, bald viel zu klein seien, und meint, dass die Ein-

führung passender, mit einer positiven oder negativen Potenz von 10 multiplizierter abgeleiteter Einheiten zu schwierig und verwickelt sei.

Der Ref. muss seinen entgegengesetzten Standpunkt betonen. Bei der noch heute so verbreiteten Verwechselung zwischen Gewicht als Masse und Gewicht als Kraft müsste man umgekehrt alles vermeiden, was dieser Verwechselung Vorschub leisten könnte. Die Verwendung des Kilogramms als Krafteinheit trägt aber sicher einen grossen Teil der Schuld an dieser Verwirrung, und man sollte sie je früher je besser ganz abschaffen, zumal sie ja, wie auch der Verf. anerkennt, theoretisch sehr unvollkommen ist. *W. O.*

---

55. Über Reaktionen in nichtwässerigen Lösungsmitteln von A. Naumann (Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 999—1004). Merkurichlorid wurde in Äther, Benzonitril, Äthylacetat, Benzol, Aceton gelöst und mit verschiedenen, in den gleichen Flüssigkeiten gelösten Reagenzien versetzt. Es entstanden im allgemeinen Reaktionen, zum Zeichen, dass die Salze wenigstens teilweise dissociiert sind. Ebenso verhielt sich Kuprichlorid in einem Teile der genannten Lösungsmittel. Die Reaktionen erfolgten nach der Regel, dass die unlöslichen, bez. schwerlöslichen Verbindungen, die unter den vorhandenen Umständen entstehen können, sich ausscheiden. Dabei treten interessante Umkehrungen ein; Rhodankalium und Silbernitrat in Pyridin geben einen Niederschlag von Kaliumnitrat, während Silberrhodanid in Lösung bleibt; ähnlich verhält sich Baryumjodid und Silbernitrat in Pyridin.

Die Fällungs-, bez. Spannungsreihe der Metalle zeigt in anderen Lösungsmitteln erhebliche Änderungen der gewöhnlichen gegenüber. *W. O.*

---

56. Über die Geschwindigkeit des Schalles in verdichteter Luft von A. W. Witkowski (Bull. Acad. Krakau, März 1899, 138—157). Die Versuche wurden nach dem Verfahren von Kundt mit Röhren von verschiedenem Durchmesser und Tönen verschiedener Höhe angestellt. Die Drucke gingen bis etwas über 100 Atm., die Temperatur war 0° und — 78°. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen, welches der Verf. aus seinen Messungen nach Anbringung aller Korrekturen ableitet, geht aus der nachstehenden Tabelle hervor.

Druck	k (0°)	k (— 78·5°)
10 Atm.	1·43	1·48
20	1·46	1·54
30	1·48	1·62
40	1·51	1·70
50	1·53	1·79
60	1·55	1·90
70	1·57	2·00
80	1·59	2·11
90	1·62	2·21
100	1·64	2·30
110	1·66	2·33 (105 Atm.)

W. O.

---

57. Untersuchungen über Tropfengewichte von E. Harnack (Pharm. Zeitung 1899, Nr. 21 u. 22). Zur Messung der Tropfengewichte wird eine Pipette

mit Glashahn benutzt, deren unteres Ende von einer ebengeschliffenen Kapillare von 5 mm Durchmesser gebildet wird. Während die meisten Messungen entweder Bekanntes bestätigen oder wesentlich praktisches Interesse haben, soll die Aufmerksamkeit auf eine merkwürdige Beobachtung gelenkt werden, die der Verf. gemacht und bei wiederholten Versuchen bestätigt gefunden hat. Sie besteht darin, dass Lösungen verschiedener Stoffe gleich nach ihrer Herstellung ein anderes Tropfengewicht zeigen, als später. So ergab eine Kochsalzlösung von 1·060 spez. Gewicht eine Zunahme von 2·2 °/₀ nach zwei Stunden, Jodkalium nahm um ebensoviel zu, Glaubersalz weniger. Rohrzucker und Tannin zeigten ein solches Verhalten nicht; bei Mineralsäuren nahm das Tropfengewicht in 16 Stunden um 1·5 °/₀ ab. Es ist der Mühe wert, diese auffallenden Erscheinungen nachzuprüfen und gegebenenfalls eingehender zu studieren. *W. O.*

---

58. Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente von St. Meyer (Wien. Akad. Sitzungsber. **108**, März 1899, 14 S.). Aus eigenen und fremden Messungen wird die nachstehend (ohne das Zahlenmaterial) wiedergegebene Tabelle zusammengestellt, in welcher paramagnetische Elemente mit einem +, diamagnetische mit − bezeichnet sind.

					Li−	*Be+*	*B+*	*C−*	*N?*	*O+*	*Fl?*
					Na−	*Mg−*	*Al+*	*Si+*	*P−*	*S−*	*Cl?*
K−	*Ca−*	*Sc−*	*Ti+*	*V+*	*Cr++*	*Mn++*	*Fe++*	*Co++*	*Ni++*	*Cu−*	*Zn−*
							Ga−	*Ge−*	*As?*	*Se−*	*Br−*
Rb−	*Sr−*	*Y+*	*Zr−*	*Nb+*	*Mo+*		*Ru+*	*Rh+*	*Pd+*	*Ag−*	*Cd−*
							In−?	*Sn+*	*Sb−*	*Te−*	*J−*
Cs−	*Ba−*	*La−*	*Ce+*	*Di+*		*Sa+*					
			Er+								
		Yb?		*Ta+*	*W+*		*Os+*	*Ir+*	*Pt+*	*Au−*	*Hg−*
									Tl−	*Pb−*	*B.−*
			Th+		*U+*						

Die Regelmässigkeiten, welche hierbei auftreten, lassen sich der Tabelle unmittelbar entnehmen, so dass sie nicht im einzelnen dargelegt zu werden brauchen. *W. O.*

---

59. Über graphische Darstellungen in den Naturwissenschaften von E. Nickel (Programm des Realgymn. zu Frankfurt a. O. 1899, 31 S.). Der Verf. giebt eine Übersicht seiner Arbeiten auf dem Gebiete der graphischen Darstellung verschiedener Erscheinungen. Ausser den in dieser Zeischrift veröffentlichten graphochemischen Untersuchungen enthält die Abhandlung noch eine elementare Herleitung der krystallographischen Projektionsmethode und eine Untersuchung über die graphische Darstellung des periodischen Systems der Elemente nebst einigen neuen Betrachtungen darüber. Für diejenigen, welche einen Einblick in das wichtige Verfahren allgemeinerer graphischer Darstellungen gewinnen wollen, ist diese elementare Einführung ein gutes Hilfsmittel. Der Verf. erklärt sich am Schluss bereit, Fachgenossen, die sich mit diesen Fragen beschäftigen wollen, durch Mitteilung von Sonderabdrücken u. s. w. behilflich zu sein. *W. O.*



60. Über die Bedeutung der Theorie der Lösungen für Physiologie und Medizin von R. Höber (Biol. Centralbl. **19,** 271—285. 1899). Der Verf. weist auf die zahlreichen und wichtigen Aufschlüsse hin, welche die van't Hoffsche Theorie der Lösungen bezüglich physiologischer Fragen zu bringen vermag, und erläutert dies an einigen Beispielen. Diese sind gut gewählt und lassen ein volles Verständnis des Verf. erkennen, im Gegensatz zu manchen anderen neueren Veröffentlichungen auf gleichem Gebiete. Nur in einer Beziehung bedürfen die Darlegungen einer Bemerkung. Der Verf. scheint der Ansicht zu sein, als sei die Theorie des osmotischen Druckes ein Ergebnis der molekularkinetischen Anschauungen. Dies ist so wenig der Fall, dass umgekehrt auf molekularkinetischer Grundlage überhaupt noch keine befriedigende Theorie des osmotischen Druckes entwickelt worden ist, denn alle Versuche in dieser Richtung haben Voraussetzungen als nötig erwiesen, die in grellem Widerspruch zu anderweit notwendigen Annahmen stehen. *W. O.*

---

61. Über die Dissociation der Gase bei konstantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsprodukte von R. Wegscheider (Sitzungsber. Wien. Akad. **108,** Febr. 1899, 13 S.). Für den Fall konstanten Druckes und die Voraussetzung, dass ein Gas in zwei andere zu dem doppelten Volum zerfällt, wird aus den bekannten Voraussetzungen des Massenwirkungsgesetzes die Beziehung abgeleitet, dass der Dissociationsgrad bei unendlich grossem Überschuss eines Bestandteils gleich dem Quadrat des Dissociationsgrades ohne Überschuss ist. Zwischen beiden Werten ist kein ausgezeichneter Punkt; da der Dissociationsgrad ein echter Bruch ist, so folgt, dass durch Zusatz eines Überschusses eines Bestandteiles der Dissociationsgrad bis zu dem durch den ersten Satz gegebenen Grenzwerte abnimmt.

Erfolgt die Reaktion nach der Formel $n_0 A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \cdots$, so ist bei sehr grossem Überschuss eines Produktes die Dissociation entweder vollständig oder Null, je nachdem $n_2 + n_3 + \cdots > n_0$ oder $n_2 + n_3 + \cdots < n_0$ ist, wo n_1 sich auf den Stoff bezieht, welcher im Überschuss angewendet wird.

Ähnliche Beziehungen gelten für Lösungen. Sie lassen sich dem allgemeinen Satze unterordnen, dass durch Verdünnung solche Reaktionen stattfinden, welche sich der Verminderung des osmotischen Druckes widersetzen.

Schliesslich werden die Formeln auf die Versuche von Würtz über die Dissociation des Phosphorpentachlorids bei Gegenwart von Trichloriddampf angewendet. Wegen der Abweichung der Dämpfe von den Gasgesetzen ist eine genaue Übereinstimmung nicht zu erwarten; innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen findet sie statt. *W. O.*

---

62. Mechanische Erklärung der Verdünnungswärmen von Lösungen von O. Tumlirz (Wien. Akad. Ber. **108,** März 1899. 18 S.). Auf Grund der Ansätze aus der Laplaceschen Kapillaritätstheorie über die Wechselwirkung der kleinsten Teilchen kommt der Verf. nach ziemlich verwickelten Rechnungen auf eine Formel von der Gestalt $W = \frac{an + be + cen}{V}$, wo a, b und c Konstanten sind. Mit n ist das Gewichtsverhältnis der zweiten Flüssigkeit für die Einheit der ersten bezeichnet; e ist die Volumverminderung bei der Mischung, bezogen auf die

Mengeneinheit des Gemisches und V das Volum der Mengeneinheit; W ist die Wärmeentwickelung.

Die Formel wird an den Gemengen von Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure mit Wasser geprüft. Während in den beiden ersten Fällen die Konstanten sich so wählen lassen, dass die Messungen innerhalb einiger Prozente dargestellt werden, sind im dritten Falle sehr grosse Abweichungen vorhanden, indem sich Beobachtung und Rechnung in einem Falle sogar wie 3:2 verhalten. Diese mechanische „Erklärung“ darf daher kaum als eine solche bezeichnet werden. *W. O.*

---

63. Über die Vorgänge im Wehneltschen elektrolytischen Unterbrecher, von A. Voller und B. Walter (Wied. Ann. **68**, 526—552. 1899). Die hier beschriebenen Versuche über die Gasentwickelung an den Elektroden eines Wehneltschen Unterbrechers und den zeitlichen Verlauf des Stromes führen zu der inzwischen auch schon von Wehnelt selbst und Simon (**30**, 722) vertretenen Auffassung, wonach die Unterbrechungswirkung des Apparates auf der starken lokalen Wärmeentwickelung an der kleinen Anode beruht, die die Bildung einer leitenden Wasserdampfhülle um diese, und weiterhin deren Zerstörung durch Dissociation des Dampfes und damit das Abfallen der Stromstärke herbeiführt.

Macht man die kleine Elektrode der Zelle zur Kathode (wo dann die Unterbrechungswirkung geringer ist), so tritt eine starke Zerstäubung derselben ein zugleich zeigt die umgebende Lichthülle ein intensives und reines Spektrum des Kathodenmetalls, vermischt mit Wasserstoff- und Natriumlinien. *Wiedeburg.*

---

64. Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionskoëffizienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werte der genannten Konstanten sowie der Absorptionskoëffizienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und in Chlornatriumlösungen von Chr. Bohr (Wied. Ann. **68**, 500—525. 1899). Um die vom Verf. früher (**26**, 180) aufgestellte Formel für die Abhängigkeit des Absorptionskoëffizienten α eines Gases in einer Flüssigkeit von der (absoluten) Temperatur T:

$$\alpha(T - n) = K,$$

wo n und K Konstanten sind, zu prüfen, wurde die Absorption von Kohlensäure in reinem Wasser, sowie in $NaCl$-Lösungen von 6·85, bezw. 19·93 Volumprozent quantitativ bestimmt für Temperaturen zwischen 0 und 60°; danach kann die Grösse n nicht als vollkommen konstant gelten, sondern steigt mit der Temperatur etwas an. Um nun die so abgeänderte Formel zu veranschaulichen, weist Verf. darauf hin, dass man das Absorptionsgleichgewicht ansehen könne als resultierend aus der Gegenwirkung zweier Vorgänge: der Invasion des Gases in die Flüssigkeit und seiner Evasion in entgegengesetzter Richtung.

Was zunächst letzteren Vorgang anlangt, so kann man auf Grund der einfachen Annahme einer Proportionalität zwischen Evasion und Gasgehalt die im Zeitelement dt eintretende Änderung im Gasgehalt x der Flüssigkeit, wenn diese mit der Oberfläche s an eine vom betreffenden Gas freie Atmosphäre grenzt und durch beständige Mischung homogen erhalten wird, darstellen durch die Formel:

$$dx = -\beta s \frac{x}{v} dt,$$

wo v das Volumen der Flüssigkeit und β der „Evasionskoëfficient“. Durch entsprechende Versuche, bei denen über die gashaltige, kräftig durchgerührte Flüssigkeit ein Strom gasfreier Luft von gleicher Temperatur und Dampftension gesaugt wurde, liess sich β für die oben erwähnten Stoffe bei verschiedenen Temperaturen ermitteln. Veränderung der Zeitdauer bestätigte das aus der Annahme folgende Exponentialgesetz. Ähnliche Versuche mit Überleiten eines Kohlensäurestromes vom Druck P über die ursprünglich gasfreie Flüssigkeit lieferten den „Invasionskoëffizienten“ γ, d. h. diejenige Menge CO_2 (gemessen in Kubikcentimeter von 0° und 760 mm), die in einer Minute unter 760 mm Druck durch 1 qcm der Oberfläche eintritt. Da bei dem durch den Gasgehalt α charakterisierten Absorptionsgleichgewicht Invasion und Evasion gleich sind, so ergiebt sich zwischen den drei Koëffizienten die Beziehung $\alpha\beta = \gamma$ (also ganz entsprechend wie bei chemischen Reaktionen die Gleichgewichtskonstante sich als Quotient zweier Reaktionskonstanten darstellt). Die unabhängigen Versuchsreihen lieferten eine genügende Bestätigung dieser Relation. Während nun β mit der Temperatur T nach einer Geraden anwachsend sich ergab ($\beta = c(T - n_1)$) zeigte sich γ von der Temperatur besonders zwischen 5° und 20° ziemlich unabhängig. Dadurch wird es verständlich, dass für $\alpha = \frac{\gamma}{\beta}$ die Formel $\alpha = \frac{K}{T - n}$ gilt, aber mit nicht ganz konstantem n, das also diejenige Temperatur bedeutet, bei der die Evasion gleich Null wird. Übrigens nimmt der Invasionskoëffizient γ mit steigender Konzentration C der absorbierenden Salzlösung ab, und zwar nahe proportional der Flächendichte $C^{2/3}$ der Salzmoleküle.

Wiedeburg.

---

65. Über einen neuen Flüssigkeitsunterbrecher von H. Th. Simon (Wied. Ann. **68**, 860—868. 1899). Bemerkung dazu von W. Ziegler (ebenda **69**, 718—719. 1899). Es wird diejenige Abänderung des Wehneltschen elektrolytischen Unterbrechers (**30**, 722) behandelt, die man erhält, wenn die Einschnürungsstelle der Strombahn von der Anode fort ins Innere des Elektrolyten verlegt wird; die beiden beliebig gestalteten Elektroden sind durch eine nichtleitende Scheidewand mit einigen feinen Öffnungen voneinander getrennt, in denen nun die zur Stromunterbrechung führende starke Wärmeentwickelung auftritt. Die Eigenschaften dieser neuen Unterbrecherform sind denen der alten ganz analog, nach demselben theoretischen Ansatz zu behandeln. Die Wirkungsweise ist aber von der Stromrichtung unabhängig, auch tritt nicht so leicht ein Versagen infolge Erwärmung der Füllung ein. Besondere Messungen ergaben in verschiedenen Fällen einen Energieverbrauch im Unterbrecher gleich 47 bis 68 % der Gesamtenergie. Ziegler weist darauf hin, dass die lokale Erhitzung des Elektrolyten an kleinen Elektroden zuerst durch die Versuche von Richarz und ihm selbst klargestellt worden ist (**26**, 371).

Wiedeburg.

---

66. Über die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen von C. Forch (Wied. Ann. **68**, 801—816. 1899). Nach der Methode der Tropfenwägung — unter Reduktion auf gleiche Geschwindigkeit des Abtropfens und sorgfältiger Temperaturbestimmung — wurden die Oberflächenspannungen von einer Anzahl wässeriger Lösungen durch Vergleich mit der des reinen Wassers für 18° ermittelt. Be-

zeichnet ω die Differenz der Oberflächenspannung einer Lösung von m g-Äquivalenten im Liter gegen die des Wassers, so gelten folgende Gesetzmässigkeiten: Bei $NaCl$, Na_2SO_4, $NaNO_3$, H_3PO_4 und Rohrzucker ist der Quotient $\frac{\omega}{m}$ (die „Molekularkohäsion" Traubes) positiv und von der Verdünnung unabhängig; dagegen zeigen HNO_3 und die Fettsäuren negatives ω (Erniedrigung der Oberflächenspannung), und mit wachsender Verdünnung nimmt $\frac{\omega}{m}$ zu bis zu einem Maximum, um dann — wenigstens bei den höheren Gliedern der Reihe deutlich nachweisbar — wieder abzunehmen. Geringe Spuren einer solchen Säure, dem Wasser zugesetzt, ändern also dessen Oberflächenspannung nur sehr wenig; weiterer Zusatz lässt dann aber deren Wert schnell abfallen bis nahe zu dem der reinen Säure. Die von Traube für die Fettsäuren bis einschliesslich Valeriansäure gefundene Gesetzmässigkeit, dass die Neueinführung einer CH_2-Gruppe die Molekularkohäsion verdreifacht, zeigt sich auch für die höheren Glieder der Reihe (bis Nonylsäure) gut bestätigt. Die Natriumsalze von Ameisen- und Essigsäure zeigen geringe positive, die von Butter- und Valeriansäure negative Werte von ω. Beobachtungen an Caprinsäure, die freilich wenig sicher, ergeben einen ganz abweichenden Gang des ω. Eine einfache (lineare) Beziehung zwischen Molekularkohäsion und Dissociationsgrad, wie sie Gregor und Archibald annehmen, ist bei den hier untersuchten Stoffen von stark veränderlicher Dissociation nicht vorhanden. *Wiedeburg.*

---

67. Über die Grenzen des festen Zustandes III von G. Tammann (Wied. Ann. **68**, 553—583 und 629—657. 1899). Eingehender Bericht über die Fortsetzung früher (**29**, 372) begonnener Versuche, durch die für eine Reihe von Stoffen die Schmelzdruckkurve — Abhängigkeit der Schmelztemperatur t vom Druck p — in möglichst weitem Bereich festgelegt werden sollte. Beobachtet wurde, wie früher, nach der Methode der Aufsuchung des zu einer gegebenen Temperatur gehörigen Gleichgewichtsdruckes. Die Angaben des damals und weiterhin benutzten Hydraulicmanometers wurden kontrolliert und korrigiert durch Vergleich mit denen eines Taitmanometers und für einige höhere Drucke dadurch, dass die ihnen entsprechenden Werte des spezifischen Volumens von Wasser bestimmt wurden, für die nach Amagats Arbeiten der erforderliche Druck zuverlässig bekannt ist. Gesteigert wurde der Druck zuweilen bis über 4000 kg-ccm.

Die Beobachtungen an Naphtalin, die sich durch die Formel

$$t = 79{\cdot}80 + 0{\cdot}03657\,p - 0{\cdot}0_5 18 p^2$$

darstellen lassen, wenn p in kg-qcm gemessen wird, stimmen genügend überein mit den Ergebnissen der Versuche von Barus (**9**, 92) und Mack (**29**, 383).

Bei Wasser konnte die Temperatur nur bis etwa —40° erniedrigt werden; hier zeigt sich dann der Schmelzdruck (2200 kg) kaum noch mit der Temperatur veränderlich $\left(\frac{dt}{dp}\text{ sehr gross}\right)$.

Für eine Reihe Stoffe lässt sich aus der Spaltung der beobachteten Temperaturdruckkurven das Auftreten verschiedener Modifikationen folgern, für die mehrfach auch die Umwandlungskurve festgelegt werden konnte. So hat man für Kohlensäure, Äthylendibromid, p-Xylol, Diäthylamin, Trimethylkarbinol, Essigsäure zwei Modifikationen anzunehmen. Bei Schwefel liess sich die Umwandlungskurve der rhombischen Modifikation in die monokline, sowie die Schmelzkurve der

ersteren, nicht aber der letzteren beobachten. Die Tripelpunkte, bei denen die Flüssigkeit mit zwei polymorphen Krystallen im Gleichgewicht ist, liegen

für Kohlensäure	bei	— 7·5 °	und	2800 kg-ccm,
„ Trimethylkarbinol	„	+ 60 °	„	1700 „
„ Essigsäure	„	+ 44 °	„	1900 „
„ Schwefel	„	+ 151 °	„	1320 „

Bei Schwefel fand sich für den Druck 1 der Umwandlungspunkt zu 94·6°, der Schmelzpunkt des rhombischen zu 114·4°, dt/dp für dessen Schmelzkurve zu 0·0294, für die Umwandlungskurve zu 0·041, Angaben, die genügend mit den älteren von Reicher, Kopp, Brodie stimmen. Für Hexachlorkohlenstoff mit drei Modifikationen wurden zwei Umwandlungskurven beobachtet, für Ammoniumnitrat mit vier Modifikationen deren drei, die sich in einem Tripelpunkt bei 64·2° und 930 kg schneiden; hier berechnen sich für $p = 1$ zwei Umwandlungstemperaturen zu 31·8° und 84·6°.

Eingehend sind die Umwandlungsverhältnisse des Jodsilbers behandelt; die Kurve der Umwandlung der regulären in die nicht reguläre, rotgelbe Modifikation verläuft nach der Gleichung $t = 144{\cdot}2 - 0{\cdot}01473 \,.\, p$ geradlinig absteigend. Unterhalb 100° ist die Umwandlung im gewöhnlichen Sinne nicht umkehrbar.

Allgemein gilt, dass die Schmelzkurven, mögen sie steigen oder fallen, sich nach der Druckaxe zu krümmen ($d^2t/dp^2 < 0$); so gilt z. B. für Blausäure die Formel:

$$t = -13{\cdot}4 + 0{\cdot}02187\,p - 0{\cdot}0_5\,1475\,p^2$$

und für das auch früher schon untersuchte Dimethyläthylkarbinol:

$$t = -9{\cdot}0 + 0{\cdot}01833\,p - 0{\cdot}0_5\,193\,p^2;$$

hier findet sich die stärkste beobachtete Krümmung; (vgl. dazu die Bedenken, die Hulett (28, 669) gegenüber Tammanns früheren Versuchen geäussert hat).

Extrapoliert man aus solchen Formeln den maximalen Schmelzpunkt, so ergiebt er sich

für Naphtalin	bei	261°	und	11500 kg	qcm
„ Kohlensäure I	„	76°	„	13000 „	„
„ Äthylendibromid III	„	178°	„	12900 „	„
„ Chlorkalcium + $6H_2O$	„	86°	„	10000 „	„
„ Blausäure	„	81°	„	7400 „	„
„ Dimethyläthylkarbinol	„	36·5°	„	4750 „	„;

freilich reichen nur im letzten Fall die Beobachtungen einigermassen bis in die Nähe dieses Punktes (34·3° und 4400 kg).

Auch die Umwandlungskurven, mit Ausnahme zweier Fälle bei Ammoniumnitrat und Schwefel, krümmen sich zur Druckaxe.

Die Werte von dt/dp für $p = 0$ schwanken zwischen + 0·0366 bei Naphtalin und — 0·00714 bei Wasser.

Aus der Gesamtheit seiner Beobachtungen sucht der Verf. die Existenz geschlossener Schmelzkurven wahrscheinlich zu machen, die das Gebiet des krystallinischen Zustandes von dem des flüssigen und amorph-festen scheiden, ohne dass man von einem kritischen Zustand fest-flüssig reden kann. Auf die zur Stütze dieser Anschauung angeführten thermodynamischen Herleitungen lässt sich nicht eingehen, weil dabei die Ausführung von Differentiationen offenbar nach Regeln erfolgt, die von den allgemein üblichen wesentlich abweichen. *Wiedeburg.*

Am Morgen des 13. Januar 1900 verschied

PETER WAAGE

Professor an der Universität Christiania.

Sein Name bleibt mit dem Beginn einer neuen Epoche in der Lehre vom chemischen Gleichgewicht für alle Zeiten verbunden.

Über die
elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten.

Von

F. Haber.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Theoretisches allgemeiner Art.

Wenn der elektrische Strom durch eine Lösung geht, welche einen leicht reduzierbaren Körper enthält, so erleidet dieser an der Kathode die gleichen Veränderungen, welche durch Einwirkung chemisch reduzierender Agenzien bewirkt werden. Die Gesetze, welche Kathodenpotential, Stromstärke, Konzentration des reduzierbaren Körpers und Reaktionsgeschwindigkeit verknüpfen, sind bisher nicht bekannt. An die Nernstsche Theorie der elektromotorischen Kräfte und die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich nun Betrachtungen knüpfen, die, wenn sie auch das Gebiet keineswegs erschöpfen, doch einen Teil desselben in Übereinstimmung mit der Beobachtung erhellen. Es liegt dabei nahe, Depolarisatoren, welche Nichtelektrolyte sind von solchen, die Elektrolyte sind, zu scheiden. Ein Nichtelektrolyt als Depolarisator kann weiter, wie das Azobenzol, durch Reduktien in einen anderen Nichtelektrolyten übergehen (Hydrazobenzol), oder wie das Chlor in einen Elektrolyten (Salzsäure). Die experimentelle Untersuchung bezieht sich auf das Nitrobenzol, welches selbst ein Nichtelektrolyt in einen Nichtelektrolyten übergeht. Die Theorie, die im folgenden gegeben ist, möge deshalb auch nur für diesen Fall als behauptet gelten, während die Erörterung über Reduktion von Elektrolyten und von Nichtelektrolyten zu Elektrolyten bis zur experimentellen Erledigung ausgesetzt bleiben mag.

Für den qualitativen Einblick in den Sachverhalt ist die folgende Erwägung wichtig, welche von Nernst[1]) stammt und mit seinen eigenen Worten hier folgen möge. „Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht, oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1547 und ebenso in Nernst: Theoret. Chemie.

lediglich von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert; mit anderen Worten, man kann die aktive Masse in ganz beliebiger Weise durch Anwendung verschiedener polarisierender Kräfte variieren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen. Es kann demgemäss nicht zweifelhaft sein, dass man z. B. bei der Herstellung organischer Präparate auf elektrochemischem Wege alle möglichen Stufen der Chlorierung wesentlich durch Variationen der Spannung wird erzielen können." Die Spannung, mit welcher man elektrolysiert, bestimmt sich bei jeder Stromstärke durch die polarisierenden Kräfte an den Elektroden und den Leitungswiderstand der Lösung. Von diesen drei Einzelfaktoren ist für den elektrochemischen Vorgang an einer Elektrode nur einer von Belang, und zwar der Potentialsprung an der Anode bei Oxydationen, Chlorierungen und anderen durch chemische Wirkung entladener Anionen bedingten Prozessen, der Potentialsprung an der Kathode für die Reduktionen. Die Nernstsche Bemerkung spricht also denselben Gedanken aus, den ich bei einer Mitteilung[1]) über stufenweise Reduktion des Nitrobenzols mit begrenztem Kathodenpotential zum Ausgangspunkt der Untersuchung gemacht habe, dass „Oxydations- und Reduktionsprozesse in erster Linie von dem Potential der Elektrode abhängen, an welcher sie ablaufen." Die ersten Bestätigungen dieses Zusammenhanges auf dem Gebiete der organischen Chemie habe ich in der eben angezogenen Arbeit beigebracht, und in einer folgenden Untersuchung bringe ich mit Dr. C. Schmidt Angaben, welche jene früheren ergänzen und bestätigen.

Für die quantitative Behandlung der Sache bestehen grosse Schwierigkeiten, welche darin begründet sind, dass es an einem befriedigenden Einblick in die Gesetze fehlt, welche den Zusammenhang polarisierender Kräfte und Stromstärken bei der Elektrolyse einfacher Säuren Laugen und Alkalisalze regeln. Die berühmte Nernstsche Formel:

$$\varepsilon n F = RT \ln \frac{P}{p} \tag{1}$$

stellt denjenigen Zugang zu diesem Gebiete dar, welcher vergleichsweise am weitesten führt. Für die kathodische Polarisation in Säuren, Laugen und Alkalisalzen konnte Jahn[2]) kürzlich zeigen, dass die von

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 506 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. 26, 385 (1898).

ihm ausgeführten kalorimetrischen Messungen auf einen logarithmischen Zusammenhang von Stromstärke und Elektrodenpotential führen, wie ihn die Nernstsche Formel verlangt. Gehen wir von dieser Formel aus, indem wir die Drucke durch die Konzentrationen ersetzen:

$$\varepsilon n F = R T \ln \frac{C_R}{c_R}, \tag{1a}$$

wobei C_R die Konzentration des Reduktion übenden Agens — Wasserstoff, Natrium u. s. w. — in der Kathodenoberfläche, c_R die Ionenkonzentration desselben Körpers in der Kathodenlösung, ε die elektromotorische Kraft, n die Wertigkeit bezeichnet. Wir machen bei der Wahl dieser Ausgangsformel stillschweigend die Annahme, dass für die in Rede stehenden Verhältnisse die Gesetze idealer Gase gelten. Diese Annahme ist nicht unbedenklich, soweit sie das Verhältnis von Konzentration und Druck bei dem abgeschiedenen, Reduktion übenden Agens in der Kathodenoberfläche betrifft, und es liegt nahe, auf die Formel von van der Waals zurückzugreifen. Ja man wird auch sich gegenwärtig halten müssen, dass Fälle möglich sind, in denen die abgeschiedenen Kationen nicht mehr nach Art der Gase kompressibel sind, sondern sich wie Flüssigkeiten verhalten, welche in die Elektrode eingepresst werden. Das experimentelle Material erfordert indessen vorderhand nicht diese verwickeltere Vorstellung, und es darf darum mit diesem Hinweis sein Bewenden haben. Wenden wir Formel (1a) auf den Fall an, dass ein reduzierbarer Körper mit der Konzentration Ca in der Kathodenlösung vorhanden sei. Das reduzierende Agens, Wasserstoff, Natrium, Kalium oder ähnliches, wird an der Oberfläche der Kathode durch den Strom in demselben Masse abgeschieden, in dem es durch Wirkung auf den Depolarisator verbraucht wird. Es besitze unter irgend welchen gleichbleibenden Verhältnissen die Konzentration Cb in der Elektrodenoberfläche. Schliesslich wollen wir voraussetzen, dass die betrachtete Reaktion dem einfachen Reaktionsschema:

$$a + b = c + d \tag{2}$$

gehorche, worin a und b je ein Molekül des reduzierbaren Körpers und des reduzierenden Agens, c und b je ein Molekül der Reaktionsprodukte bedeuten. Die Reduktion des Nitrobenzols zu Nitrosobenzol entspricht diesem Schema, wenn wir sie wie folgt formulieren:

$$C_6H_5NO_2 + H_2 = C_6H_5NO + H_2O. \tag{2a}$$

Die Geschwindigkeit, mit der dieser Vorgang abläuft, wird dann durch die Gleichung:

$$-\frac{dCa}{dt} = kCa.Cb \tag{3}$$

wiedergegeben, sofern das System weit genug vom Gleichgewichte entfernt ist, um die Vernachlässigung des subtraktiven Gliedes zu rechtfertigen, welches in der vollständigen Darstellung der Massenwirkung:

$$-\frac{dCa}{dt} = k\,Ca\,Cb - k'\,Cc\,Cd \tag{4}$$

auftritt. Die hier behandelte Nitrobenzolreduktion gehört zu den zahlreichen Fällen, in denen diese Vernachlässigung erlaubt ist. Es sei noch daran erinnert, dass die Gleichung (4) in (5) übergeht:

$$-\frac{dCa}{dt} = k\,Ca^o\,Cb^p - k_1\,Cc^q\,Cd^r, \tag{5}$$

wenn im Reaktionsschema (2) die reagierenden Substanzen mit den Molekülzahlen o, p, q, r auftreten.

Der Differentialquotient $\frac{dCa}{dt}$ ist nun für den hier behandelten Fall der Reduktion eines Depolarisators an der Kathode in einer einfachen Beziehung zur Stromstärke. Wählen wir nämlich die Verhältnisse, so dass einerseits kein freier Wasserstoff als Gas entbunden wird, andererseits die Stromstärke aber wesentlich der Grössenordnung nach von jenen kleinen Intensitäten abweicht, die in Abwesenheit des Depolarisators der Kathode das gleiche Potential aufzwingen würden, dann ist $-\frac{dCa}{dt}$ gleich oder proportional der Stromstärke I[1]). Die beiden Voraussetzungen — kein Auftreten von gasförmigem Wasserstoff und relativ verschwindende Kleinheit des polarisierenden Stromes bei Abwesenheit des Depolarisators — sind bei Depolarisatoren von der Stärke des Nitrobenzols leicht erfüllbar und lassen grossen Spielraum für Änderungen von Potential, Stromstärke und Konzentration des Depolarisators. Die veränderte Menge des Depolarisators ist dann chemisch äquivalent der Wasserstoffmenge, welche die gleiche Elektrizitätsmenge in Abwesenheit des Depolarisators entbinden würde. 96540 Coulomb $= 1\,F$ bedingen also eine Reduktion in gleichem Umfange, wie 1 g-Äquivalent H. Daraus folgt unmittelbar, dass die in der Zeiteinheit durch Reduktion verschwindende Substanzmenge der Stromstärke entspricht folglich:

$$-\frac{dCa}{dt} = I.k'', \tag{6}$$

worin k'' der durch die Verschiedenheit der Masse rechts und links bedingte Umrechnungsfaktor ist. Die Möglichkeit, dass eine weitere

---

[1]) Ganz analog hat H. Luggin (diese Zeitschrift 23, 577. 1897) den Umsatz des Halogensilbers im Licht durch die galvanometrische Bestimmung ermittelt.

Konstante m als Faktor auf die rechte Seite tritt, wird später erörtert werden.

Die Beziehung:

$$k'' I = k Ca . Cb$$

liefert nun in der Form:

$$\frac{k'' I}{k Ca} = Cb \tag{7}$$

einen Ausdruck für die Konzentration des reduzierenden Agens auf oder in der Kathodenoberfläche. Von dieser Konzentration aber wissen wir, dass sie gemeinsam mit der Konzentration der entsprechenden Ionen das Potential der Elektrode bestimmt (Formel 1^b). Bevor wir indessen in die Formel (1^b) den Ausdruck für Cb nach Formel (7) einsetzen, ist zu beachten, dass die Konzentration in Formel (7) gemäss ihrer Ableitung aus Formel (2^a) in g-Molen, in Formel (1^a) aber in g-Ionen, bezw. g-Atomen gerechnet ist. Um beide in gleichem Masse zu haben, ist n nicht gleich der Wertigkeit des Ions, sondern gleich der des Moleküls zu setzen. n wird also für Wasserstoff, Natrium und sonstige einwertige Metalle gleich 2, wenn deren Konzentration in g-Molen ausgedrückt wird, und wir haben nunmehr, indem wir die Temperatur sowohl wie die Konzentration der massgeblichen Ionen in der Lösung als konstant festsetzen:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{RT}{2F} \ln Cb - \text{Konst.} \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{k'' I}{k Ca} - \text{Konst.} \end{aligned} \tag{8}$$

Es hebt sich zunächst die Frage, ob die speziellen Verhältnisse der elektrochemischen Reaktion eine Änderung von Gleichung (3) bedingen. Ist das Gebiet der elektrochemischen Reaktion ein Raum, so bleibt die Gleichung (3) bestehen, ist sie eine Fläche, so greifen Überlegungen Platz, die sie für gewisse Fälle abändern. Meiner Beachtung ist diese Frage durch Herrn Heinrich Goldschmidt nahegelegt worden, der bei wechselnden Konzentrationen des Depolarisators die Stromstärken bestimmte, welche an der depolarisierten Elektrode eben Wasserstoff auftreten liessen. Unter der Voraussetzung, dass an der gleichen Elektrode das Auftreten der ersten Wasserstoffblasen stets bei gleichem Potential und sonach gleicher Konzentration des Wasserstoffs in der Elektrodenoberfläche stattfindet, geht Gleichung (3) über in:

$$I = Ca \times \text{konst.,} \tag{9}$$

während Goldschmidts Beobachtungen auf:

$$I = Ca^{2/3} \times \text{konst.} \tag{10}$$

führten. Herr Goldschmidt[1]) hat erwogen, dass die Potenz $^2/_3$ die Konzentration in der Fläche bedeutet, aber da die gefundene Beziehung das Verhältnis von Stromstärke zu Konzentration in der Flüssigkeitsmasse und nicht zu Konzentration an der Grenze Kathodenlösung/Kathode betrifft, so betrachtet er die Deutung der von ihm gefundenen Beziehung, mit deren Studium er sich weiter befasst, als eine noch offene Frage. Meinerseits habe ich in der alkalisch-alkoholischen Lösung, in der ich ebenso wie Goldschmidt gearbeitet habe, einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Stromstärke bei konstantem Potential gefunden. Aber es ist zu beachten, dass ich das Potential der beginnenden Gasblasenbildung nicht berührt habe, bei welchem Goldschmidt alle Versuche ausführte. Da nun der Beginn der Blasenbildung eine Unstetigkeitsstelle in den bei fortschreitender Polarisation eintretenden Zuständen darstellt, so ist es durchaus möglich, dass dort ein neues Phänomen hinzutritt, welches den Unterschied zwischen den Goldschmidtschen Beobachtungen und den meinen bedingt. Beide sind also nicht im Widerspruch. Durch die lineare Beziehung, welche ich beobachtet habe, bin ich nun einer der Schwierigkeiten enthoben, welche der Deutung der Goldschmidtschen Beobachtungen im Wege steht. Diese betrifft die Verarmungserscheinungen in der Grenzschicht der Kathodenlösung an Nitrobenzol. Nehmen wir an, dass bei der Konzentration Ca an Nitrobenzol im Kathodenraume die Grenzschicht bei der konstanten Stromdichte I und dem dadurch definierten sekundlichen Verbrauch an Nitrobenzol m eine Konzentration des Depolarisators C_x aufwiese, so wird wahrscheinlich beim Übergang von Ca in $2Ca$ auch C_x in $2C_x$ übergehen, wenn m zugleich auf $2m$, also I auf $2I$ wächst. Der Quotient $\frac{C_x}{I}$ wird also ebenso konstant bleiben, wie der Quotient $\frac{Ca}{I}$, und es ist nicht wahrscheinlich, dass die Verarmung an Nitrobenzol in der Grenzschicht die durch Formel 9 gegebene Beziehung trübt. Findet man aber statt dieser den Zusammenhang nach Formel (10) zwischen Ca und I, so gilt für $\frac{C_x}{I}$ nicht die gleiche Betrachtung, weil hier die Zunahme der Konzentration Ca nicht mit einer proportionalen Vermehrung von m, d. h. von I gepaart ist. Dafür aber, dass bei der Reduktion eines Nitrokörpers, die mit Wasserstoff entwickelnden Stromstärken geschieht, starke Verarmungen auftreten, sprechen

[1]) Ich verdanke diese Angaben mündlichen Mitteilungen des Kollegen Goldschmidt, mit dem ich zu meiner Freude Gelegenheit gehabt habe, öfters über diese im Gange befindlichen Versuche zn sprechen.

viele Erscheinungen, wie im folgenden überdies an verschiedenen Stellen noch näher erörtert wird.

Dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Potential eine lineare Funktion der Nitrobenzolkonzentration ist, entspricht auch den Ermittelungen von Boguski[1]), auf welche Nernst[2]) seine Ableitungen über die Gefriertemperatur fundiert hat.

Für die Konzentration des Wasserstoffs und ihren Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit kann die Sache aber anders liegen, und diese Möglichkeit, welche im Boguskischen und Nernstschen Falle nicht gegeben ist, sei hier kinetisch abgeleitet.

Ich wähle das Modell zweier Würfel von ungleicher Grösse. Der kleinere sei so an den grösseren gefügt, dass eine seiner Flächen mit der Flächenmitte des anderen zusammenfällt. Der grosse Würfel enthalte die Kathodenlösung, der kleine versinnliche die Oberflächenschichten der Elektrode. Ich halte dafür, dass die Kationen bei der Entladung in die Elektrode auf endliche Tiefe eindringen. Ich erinnere zum Belege dessen an das Verhalten von Platin und Palladium bei kathodischer Polarisation und verweise insbesondere auf die Mitteilungen, die ich mit meinem Freunde G. Bredig[3]) zusammen über die Zerstäubung von Kathoden gemacht habe. Auch entspricht dies durchaus den Anschauungen und Ergebnissen Jahns (l. c.). Bei irgend einem stationären Zustande möge in diesen Oberflächenschichten, welche einen Raum von sehr geringer, aber endlicher Dicke darstellen, die Konzentration Cb des reduzierenden Agens — sagen wir der Einfachheit wegen des Wasserstoffs — herrschen, in der durch den Inhalt des grossen Würfels versinnlichten Kathodenlösung habe das Nitrobenzol die Konzentration Ca. Ist die Konzentration des Wasserstoffs in dem kleinen Würfel konstant, die des Nitrobenzols im grossen variabel, so bedingt die Proportionalität von Konzentration und osmotischem Druck in verdünnten Lösungen, dass der vom Nitrobenzol gegen die gemeinsame Fläche beider Würfel geübte Druck bei den Änderungen der Konzentration sich linear proportional ändert. Wächst ja doch in jedem starren Gefäss der Gasdruck auf ein beliebiges Wandstück proportional der eingeschlossenen Gasmasse, d. h. bei konstantem Gefässvolumen proportional der Gaskonzentration. Der Druck ist nun nach der kinetischen Betrachtung bei konstanter Temperatur der Anzahl der Stösse proportional, welche die Moleküle gegen eine Fläche führen. Wir haben also

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1648.

[2]) Nernst und Abegg, Diese Zeitschr. 15, 682.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, III, 2741.

einfache Proportionalität zwischen der Nitrobenzolkonzentration und der Häufigkeit, mit der Nitrobenzolteilchen die Fläche treffen. Ist nun in dieser eine invariable Anzahl von Wasserstoffteilchen vorhanden, so sind die Begegnungen beider Molekülarten in der Fläche und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrobenzolkonzentration linear proportional. Wir haben also, auf unseren Fall angewandt:

$$I = Ca \times \text{konst.} \qquad (11)$$

Betrachten wir nun auch die Wasserstoffkonzentration Cb im kleinen Würfel als Variable, und lassen wir gelten, dass die Wasserstoffmoleküle in demselben Sinne frei beweglich sind, wie die Nitrobenzolteilchen in der Flüssigkeit, dann wird die Anzahl der Stösse, welche die Wasserstoffteilchen gegen die Fläche üben, ebenfalls der Konzentration einfach proportional sein, und die Begegnungen von Nitrobenzolteilchen und Wasserstoffteilchen in der Fläche werden dem Produkt beider Konzentrationen entsprechen, also in unserem Falle:

$$I = Ca\,.\,Cb \times \text{konst.} \qquad (12)$$

Betrachten wir nun aber die Wasserstoffteilchen zwar den osmotischen Gesetzen unterworfen, aber nicht im selben Sinne als frei beweglich wie die Nitrobenzolteilchen, sehen wir sie an als im Zustand fester Lösung, dann wird die Häufigkeit ihrer Zusammenstösse mit Nitrobenzolteilchen nicht von ihrer Anzahl in dem kleinen Würfel, d. h. ihrer Konzentration, sondern von ihrer Anzahl in der Würfelgrenzfläche, d. h. von der Potenz $^2/_3$ ihrer Konzentration abhängen, und wir haben in unserem Falle:

$$I = Ca \times Cb^{2/3} \times \text{konst. oder } \left(\frac{I}{Ca \times \text{konst.}}\right)^{3/2} = Cb. \qquad (13)$$

Wenn also das eine der beiden Systeme ein starres ist, so tritt seine Konzentration mit dem Exponenten $^2/_3$ in die Geschwindigkeitsgleichung. Man sieht, dass diese Ableitung nur solange gültig bleibt, als das feste und das bewegliche System sich nicht auf endliche Tiefe durchdringen, sondern nur in einer mathematischen Fläche reagieren. Das ist eine Einschränkung, die es mit sich bringt, dass man zwar in einem experimentellen Fall, der damit stimmt, eine Bestätigung, in einem solchen, der damit nicht stimmt, aber keine Widerlegung sehen kann.

Die Formel (13) bedingt nun eine Änderung der Formel (8). Wir erhalten nunmehr für ε den Wert:

$$\varepsilon = \frac{RT.3}{4\,F} \ln \frac{I}{Ca}\,\frac{k''}{k'} - \text{konst.}$$



Ziehen wir nun die Grösse $\frac{RT.3}{4} \ln \frac{k''}{k}$ mit konst. in eine gemeinsame Konstante zusammen, setzen wir ferner für R und F ihre Werte und für T $273 + 20$, so wird:

$$\varepsilon = \frac{0{\cdot}8615.293.3.10^{-4}}{4.0{\cdot}4343} \log^{10} \frac{I}{Ca} - \text{konst.}$$

$$\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log^{10} \frac{I}{Ca} - \text{konst.} \tag{14}$$

Die ursprüngliche Formel (8) würde statt dessen geben:

$$\varepsilon = 0{\cdot}0290 \log^{10} \frac{I}{Ca} - \text{konst.}$$

Der Faktor 0·0436 ist unabhängig von allen multiplen Faktoren, die zu I und Ca treten. Er wird also nicht geändert, wenn diese statt in Amp. und g-Mole pro ccm in irgend einem anderen proportionalen Mass ausgedrückt werden. Aus diesem Grunde ist es irrelevant, ob mit Stromstärken schlechthin oder mit Stromstärken bezogen auf die Einheitsfläche, also mit Stromdichten gerechnet wird. Da aber die Rechnung mit Stromstärken ohne Not eine Schwankung in den Wert der Konstante hineinträgt, je nachdem die Elektrodenfläche grösser oder kleiner gewählt wird, so mag unter I durchweg die Stromdichte pro qcm verstanden werden. Es hat dies auch den Vorteil, dass in den Formeln (9) und (10) die Konstante sich dadurch unabhängig von der Elektrodenfläche darstellt. Zu Formel (14) ist noch anzumerken, dass sie von dem unterliegenden Reaktionsschema abhängt. Ändert sich dieses von:

$$a + b = c + d$$

in:

$$oa + pb = qc + rd,$$

so erhalten wir:

$$\varepsilon = \frac{0{\cdot}0436}{p} \log^{10} \frac{I}{Ca^{o}} - \text{konst.} \tag{15}$$

Abschliessend möchte ich den hypothetischen Charakter, der für den Faktor 0·0436 gegebenen Ableitung nochmals hervorheben. Anlass zu ihr gab lediglich der Umstand, dass die Versuche auf 0·0436 führten, und diese Zahl wird noch an anderen Reduktionsprozessen zu prüfen sein. Ferner ist noch zu betonen, dass in Formel (8) der Nenner von $2F$ in $1F$ übergeht, wenn die Reaktion durch Atome g schieht, welche aus entladenen Ionen entstanden und noch nicht Molekülen zusammengetreten sind, und wenn die Reaktion in Bezug f diesen reagierenden Bestandteil vom ersten Grad ist. Dass ent- ladenen Ionen als Atome eine endliche Zeit existieren können, lange ge-

nung wenigstens, um in dieser Form zu reagieren, halte ich in Übereinstimmung mit Ostwald[1]) für eine wichtige Möglichkeit. Ich hoffe, auf diesen seit lange gehegten Gedanken im Zusammenhange der Chloralkalielektrolyse, bezüglich deren ich den Darlegungen von Wohlwill[2]), Foerster[3]) und Müller[4]) nicht beipflichten kann, bald zurück kommen zu können.

Theoretisches spezieller Art.

Betrachten wir nun die Bedingungen der Nitrobenzolreduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung. Ich habe früher gezeigt, dass Nitrobenzol zunächst zu Nitrosobenzol reduziert wird, dass dieses aber, weil es ein stärkerer Depolarisator als Nitrobenzol ist, nur eine verschwindende Konzentration im Elektrolyten erreicht, um sodann in dem Masse, in dem es entsteht, weiter verändert zu werden. Diese weitere Veränderung erfolgt in der Weise, dass die Hälfte des Nitrosobenzols zu Phenyl-β-hydroxylamin elektrisch reduziert wird und mit der anderen Hälfte Azooxybenzol bildet, das unter den Bedingungen, die in dieser Arbeit behandelt sind, das stabile Endprodukt darstellt. Über die Reduktion des Azoxybenzols wird in der folgenden Abhandlung von Dr. C. Schmidt und mir gehandelt. Die Reaktion gestattet folgende Formulierungen:

$$\alpha.\quad C_6H_5NO_2 + H_2 = C_6H_5NO + H_2O$$

$$2\,C_6H_5NO + H_2 = C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5N \underset{\diagdown O \diagup}{—} NC_6H_5 + H_2O;$$

$$\beta.\quad C_6H_5NO_2 + Na_2 + \text{aq} = C_6H_5NO + 2\,NaOH + \text{aq}$$

$$2\,C_6H_5NO + Na_2 + \text{aq} = C_6H_5N \underset{\diagdown O \diagup}{—} NC_6H_5 + 2\,NaOH + \text{aq}.$$

Es lässt sich nun zeigen, dass beide dynamisch und reaktionskinetisch genau dasselbe besagen. Es wird sich indessen empfehlen, zunächst die Formulierung α. als die gültige zu betrachten und einige andere Betrachtungen daran zu knüpfen. Die Reaktion ist nach α. zweistufig. Massgeblich für die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dC_{NO_2}}{dt}$ (C_{NO_2} bezeichne hier wie im folgenden die Nitrobenzolkonzentration) ist die erste Reaktionsstufe. Gelten nun für beide Stufen nur die in α. gegebenen Reaktionsformeln ohne Dazwischenkunft anderer chemi-

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie **6**, 40 (1899).
[2]) Zeitschr. für Elektrochemie **5**, 52 (1898) und **6**, 227 (1899).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 11. 253. — Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 1.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 33.

scher Prozesse, so verbraucht die erste Phase zwei Drittel des Wasserstoffes, welchen ein Molekül Nitrobenzol zum Übergang in Azooxybenzol bedarf, die zweite ein Drittel. Die gesamte Menge des Wasserstoffs ist gleich It, wenn t die Zeit bedeutet, während welcher der Strom I fliessen muss, um ein g-Molekül Nitrobenzol in Azooxybenzol zu verwandeln. Auf die erste Reduktionsstufe entfällt sonach der Anteil $^2/_3\, It$, und durch Differentiation nach t folgt:

$$-\frac{d\,C_{NO_2}}{dt} = {}^2/_3\, I,$$

wo dann I noch mit der Umrechnungskonstante k'' Gleichung (6) zu multiplizieren ist. Der Faktor $^2/_3$ bedingt keine Änderung der Formel (13), da er mit in die Konstante eintritt, welche als Subtrahent neben dem variablen Gliede $0{\cdot}0436 \log^{10} \frac{I}{C_{NO_2}}$ steht.

Der Faktor $^2/_3$ ergiebt sich aus den Reaktionsformeln, wenn kein anderer chemischer Vorgang störend eingreift. Für den Zweck dieser Arbeit ist es nun gleich, ob dies zutrifft oder nicht, sofern nur die Dazwischenkunft einer anderen Reaktion nichts daran ändert, dass der Faktor, wie gross er nun auch sei, von I, C_{NO_2}, C_{H_2} innerhalb der Beobachtungsgrenzen unabhängig und konstant bleibt. Es lässt sich aber auch sehr wahrscheinlich machen, dass dieser Faktor von $^2/_3$ nicht viel abweicht. Eine Abweichung wird nämlich bedingt, wenn entweder Phenyl-β-hydroxylamin oder Nitrosobenzol anderweitig chemisch verändert werden. Die Ursache der Veränderung kann in jedem Falle in einer Einwirkung des Lösungsmittels, der alkoholischen Natronlauge, gesucht werden. Beim Phenyl-β-hydroxylamin ist auch die mögliche Reduktion zu Anilin zu berücksichtigen. Nun verwandelt alkoholische Natronlauge nach den Untersuchungen von Blaskopf Phenyl-β-hydroxylamin in Azooxybenzol und Anilin:

$$3\,C_6H_5NHOH = C_6H_5N \underset{\diagdown O \diagup}{—} NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O.$$

Die elektrolytische Reduktion des Phenyl-β-hydroxylamins liefert auch Anilin. Vom Anilin aber habe ich früher nachgewiesen, dass es bei Potentialen, die den hier studierten naheliegen, nur in Spuren auftritt. Die Veränderung des Faktors $^2/_3$ durch Einflüsse, die auf das Phenyl-β-hydroxylamin wirken, entfällt also. Die von Büsdorf unter Bambergers[1]) Leitung studierte Veränderung des Nitrosobenzols durch alko-

[1]) Vergl. darüber die Anmerkung [1]) auf der dritten Seite der nachfolgenden Abhandlung von Haber und Schmidt.



holisches Alkali lieferte Azooxybenzol neben Spuren Carbylamin und Azobenzol. Nun habe ich früher dargelegt, dass das Nitrosobenzol nur äusserst geringe Konzentration im Elektrolyten annehmen kann, weil es ein stärkerer Depolarisator als Nitrobenzol ist und die Kathode positiver machen würde. Das Nitrosobenzol muss also mit derselben Geschwindigkeit verändert werden, mit der es entsteht. Die Einwirkung alkoholischer Lauge aber ist nicht eine momentane, sondern eine allmähliche. Riechbare Mengen Nitrosobenzol erhalten sich viele Stunden lang in ihr. Die noch geringeren Konzentrationen, die bei der Elektrolyse möglich sind, werden danach noch langsamer verändert werden. Da aber die gesamte Menge des veränderten Nitrosobenzols dem gebildeten in der Zeiteinheit gleichen muss, so bleibt nichts übrig, als der elektrolytischen Reduktion den weit überwiegenden Anteil, der chemischen Wirkung des Lösungsmittels einen sehr kleinen zuzuschreiben. Damit im Einklang ist, dass die Reaktion des Phenyl-β-hydroxylamins mit Nitrosobenzol in alkoholischem Alkali sehr rasch verläuft. Wir können also auch nach dieser Hinsicht den Faktor $^2/_3$ als ziemlich gesichert ansehen. Doch soll keineswegs das Stattfinden der chemischen Nebenreaktionen ganz von der Hand gewiesen werden. Es sei vielmehr ausdrücklich auf die Möglichkeit verwiesen, dass kleinere Abweichungen in den Ergebnissen aus dieser Ursache herrühren mögen. Insbesondere werden wir bei sehr schwachen Strömen die Möglichkeit einer solchen Komplikation im Auge behalten müssen, da hier die in der Zeiteinheit gebildete und veränderte Menge Nitrosobenzol gering und somit dem langsamen chemischen Einflusse des Lösungsmittels vergleichsweise das grösste Feld der Bethätigung bleibt. Sodann mögen die voranstehenden Betrachtungen, soweit sie die Reaktionsgeschwindigkeit des Nitrosobenzols betreffen, nur für Zimmertemperatur gelten, da die Beobachtung dafür zu sprechen scheint, dass der Temperaturkoëffizient der elektrolytischen Reduktionsgeschwindigkeit vergleichsweise klein ist gegen die Werte, welche wir bei den Temperaturkoëffizienten rein chemischer Reaktionen beobachten.

Beiläufig sei angemerkt, dass die Konstanz des Faktors $^2/_3$ eine Beziehung der Konzentrationen von Nitroso- und Nitrobenzol einschliesst. Wenn nämlich für irgend eine Konzentration des Wasserstoffs in der Kathode gilt:

$$^2/_3\, Ik'' = k\, C_{NO_2} . C_{H_2},$$

so gilt auch, wenn C_{NO} die Konzentration des Nitrosobenzols ausdrückt,

$$^1/_3\, Ik'' = k'\, C_{NO} . C_{H_2},$$

und es wird:

$$C_{NO} = C_{NO_2} \frac{k}{2k'} .$$

Es sagt dies freilich nur, dass k' sehr gross gegen k ist, wie es dem Unterschied in der Reduzierbarkeit von Nitro- und Nitrosobenzol entspricht.

Betrachten wir die Formulierungen (α) und (β) nun von der dynamischen Seite aus, so ist eines entscheidend. Für den Zustand einer Platinelektrode, welche in Alkalilauge kathodisch, aber nicht bis zum Potential[1]) der Gasblasenentwickelung polarisiert ist, gilt, dass sie sowohl in Hinsicht auf Wasserstoff mit den Wasserstoffionen als in Hinsicht auf Natrium mit Natriumionen im Gleichgewicht ist. Es ist also nach Nernst bei allen danach möglichen Potentialen:

$$\varepsilon n F = RT \ln \frac{P_H}{p_H} = RT \ln \frac{P_{Na}}{p_{Na}},$$

wo die Indizes H und Na auf Wasserstoff und Natrium weisen. Die Arbeitsfähigkeit von Wasserstoff und Natrium, welche beim Übergang von der Elektrode zur Lösung sich bethätigt, ist sonach identisch. Beide sind — ein Ausdruck, auf den ich am Schlusse der Abhandlung zurückkomme — gleich stark. Eine Beziehung dieses Zusammenhanges zu den Darlegungen Löbs wird am Schlusse der Abhandlung erörtert. An der Gleichheit von $RT \ln \frac{P_H}{p_H}$ und $RT \ln \frac{P_{Na}}{p_{Na}}$ kann nun aber durch alle Umformungen nichts geändert werden, die wir erhalten, wenn einmal für P_H, das andere Mal für P_{Na} Werte eingesetzt werden, die ihnen gleich sind. Die Geschwindigkeitsausdrücke nehmen für (α) und (β) die Formen an:

$$(\alpha) \quad -\frac{d\,C_{NO_2}}{dt} = k_H C_{NO_2} . C_{H_2}, \text{ bezw. } -\frac{d\,C_{NO_2}}{dt} = k_H C_{NO_2} . C_{H_2}^{2/3}$$

$$(\beta) \quad -\frac{d\,C_{NO_2}}{dt} = k_{Na} C_{NO_2} . C_{Na_2} . C_{H_2O}, \text{ bezw. } -\frac{d\,C_{NO_2}}{dt} = k_{Na} C_{NO_2} . C_{H_2O} . C_{Na_2}^{2/3}$$

und diese erscheinen durch das Glied C_{H_2O} verschieden. Aber wenn wir selbst davon absehen, dass für den experimentellen Fall einer nahezu unveränderlichen alkoholisch-wässerigen Lösung C_{H_2O} schon durch die Versuchsbedingungen zu einer Konstanten wird, so macht uns eine Einsetzung beider Geschwindigkeitsausdrücke in die Formel:

---

[1]) Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass wo im folgenden von hohen und tiefen Potentialen die Rede ist, die tiefen stärkerer, die hohen geringerer Polarisation entsprechen. Das Kathodenpotential sinkt mit der Stromdichte ceteris paribus. Wasserstoffentwickelung findet also von einem gewissen Potential abwärts statt und als Potentiale über dem Potential der Wasserstoffblasenbildung oder oberhalb derselben sind solche bezeichnet, bei denen Wasserstoff nicht auftritt.

$$\varepsilon n F = R T \ln \frac{P_H}{p_H} = R T \ln \frac{P_{Na}}{p_{Na}}$$

deutlich, dass sich für ε der identische Ausdruck ergiebt, ob wir nun bei der Betrachtung vom Natrium oder vom Wasserstoff ausgehen. Wir erhalten dabei schliesslich auch:

$$\frac{C_{Na}}{C_H} = \left(\frac{k_H}{k_{Na} \cdot C_{H_2O}}\right)^{3/4}$$

und erkennen, dass C_{H_2O} keine unabhängige Variable, sondern durch den Ionenzustand im Elektrolyten und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit gegeben ist. Fassen wir danach C_{H_2O} mit k_{Na} in einen Buchstaben K_{Na} zusammen, so wird dieser eine Grösse bezeichnen, die unter denselben Bedingungen konstant ist, unter denen auch k_H es ist, und beide Formulierungen der Geschwindigkeit werden formal übereinstimmend:

$$(\alpha) \quad -\frac{d C_{NO_2}}{dt} = k_H C_{NO_2} \cdot C_{H_2}, \text{ bezw. } k_H C_{NO_2} C_{H_2}^{2/3}$$

$$(\beta) \quad -\frac{d C_{NO_2}}{dt} = K_{Na} C_{NO_2} \cdot C_{Na_2}, \text{ bezw. } K_{Na} C_{NO_2} \cdot C_{H_2}^{2/3}.$$

Wenn aber danach weder die Dynamik, noch die Reaktionskinetik des Systems zu einem Unterscheidungsmerkmal führen, welche Reaktionsgleichung zu wählen ist, so dürfen wir doch, sofern wir den Wunsch einer solcher Entscheidung um der Anschaulichkeit willen hegen, vermuten, dass das Natrium das Agens ist, welches die Reaktion bewirkt. Denn da seine Konzentration in der Lösung wie in der Kathode nach unseren elektrochemischen Anschauungen um das Billionenfache die des Wasserstoffs überwiegt, so erscheint es natürlich, diesen für den Reakvorgang zu vernachlässigen und die Formulierung (β) zu wählen.

Es hat dies noch andere Vorteile. Denn wenn es für die Kinetik der Reaktion und für die freie Energie des Systems auch prinzipiell nichts ausmacht, ob man Wasserstoff oder Natrium als das wirksame Agens ansieht, so kommt man doch, wenn man das Natrium zu gunsten des Wasserstoffs vernachlässigen wollte, in die Schwierigkeit, dass jeder nennenswerte Umsatz die H-Ionen, die ja sehr spärlich vorhanden sind, verarmen lässt. Man müsste dann über die Geschwindigkeit, mit der sie sich nachbilden, sehr weitgehende und nicht wahrscheinliche Vorstellungen hegen oder erwarten, dass das System schon bei sehr schwachen Strömen dadurch gestört wird, dass die als konstant gesetzte Konzentration der Kationen in der Grenzschicht es nicht ist, was nach den experimentellen Ergebnissen nicht der Fall ist. Legt man der Reak-

tion hingegen die Formulierung (β) unter, so ist man dieses Bedenkens ledig, da die Konzentration der Na-Ionen in der Lösung bei dem Prozess natürlich nur steigen, aber nicht fallen kann. Nun ist diese aber an und für sich gross, und ihr Wachstum durch die Löslichkeit des Natrons in verdünntem Alkohol und durch seine Dissociationskonstante beschränkt. Die Schwankungen welche der in der Formel steckende Logarithmus der Natriumionenkonzentration durch mässige Ströme erfährt, werden deshalb bei guter Durchrührung des Elektrolyten als sehr klein betrachtet werden dürfen, und es erübrigt sich, sie neben der Verarmung an Nitrobenzol in der Grenzschicht zu beachten. Ferner enthebt die Wahl der Formulierung (β) uns der Schwierigkeit, zu begründen, warum in alkalischer Lösung bei sonst gleichen Verhältnissen die Reaktion viel prompter als in saurer vor sich geht, worauf noch im experimentellen Teil zurückzukommen ist.

Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Um den Beziehungen von Konzentration, Potential und Stromstärke experimentell nachzugehen, waren dreierlei Versuchsreihen nötig. Erstlich war die Beziehung von Stromstärke zu Nitrobenzolkonzentration bei konstantem Potential, sodann die von Nitrobenzolkonzentration zu Potential bei konstanter Stromstärke und schliesslich die von Potential zu Stromstärke bei konstanter Nitrobenzolkonzentration zu prüfen. Die Messung der Stromstärke bot keine Schwierigkeiten. Als Strommesswerkzeug diente in einigen Fällen ein Galvanometer mit Zeigerablesung, bei welchem ein Teilstrich der Stromstärke von 0.5×10^{-5} Amp. entsprach, zumeist aber ein Voltampèremeter von Siemens und Halske, welches direkt in Ampère $\times 10^{-4}$ geteilt war. Alle Angaben der Stromstärken, bei denen nichts besonderes zubemerkt ist, verstehen sich im folgenden in diesem Mass, sind also mit 10^{-4} zu multiplizieren, wenn man sie in Ampère umrechnen will. Die wechselnden Konzentrationen des Nitrobenzols im Elektrolyten wurden durch Zusatz wechselnder Volumina Nitrobenzol zu dem Elektrolyten erreicht. Die Summe der Volumina von Nitrobenzol und alkoholischer Natronlauge darf dabei gleich dem Volumen der entstehenden alkoholisch-alkalischen Nitrobenzollösung gesetzt werden, wie durch folgende Bestimmungen bestätigt wird.

Von einer Mischung, bestehend aus 40 g Ätznatron, 50 g Wasser, 437 ccm Alkohol wurden bei 18° etwas über 20 ccm in eines jener Schüttelgefässe gefüllt, welche zur technischen Bestimmung des Fuselöles im Alkohol nach der Chloroformmethode dienen (Post, Chem. Techn. Analyse, Braunschweig 1890—1891, 2,

446, Fig. 96). Nach 20 Min. langem Stehen war der abgelesene Stand 20·98 ccm. Nach Zusatz von 0·2 ccm chemisch reinen Nitrobenzols und abermaligem 20 Min. langem Stehen war der Stand 21·175 ccm. Ein weiterer Zusatz von 0·4 ccm Nitrobenzol führte unter gleichen Arbeitsbedingungen zu der Ablesung 21·57 ccm. In einem ähnlichen aber weiteren Gefäss wurden 119·0 ccm der Lösung mit 1·5 ccm Nitrobenzol versetzt und ergaben 120·5 ccm des Mischungsvolumens.

Die Schwierigkeiten der Untersuchung bestanden wesentlich in genauer Messung der Potentialvariationen an der Kathode. Wie bei meiner früheren Untersuchung über die stufenweise Reduktion des Nitrobenzols benutzte ich dabei die Fuchssche Methode. Ebenso hielt ich daran fest, die Kathode nur einseitig den Elektrolyten bespülen zu lassen und auch ihre Ränder dem Stromzutritt nicht auszusetzen, um eine möglichst gleichmässige Stromverteilung über die ganze Fläche zu erreichen und dadurch eine Konstanz des Potentialsprungs zwischen Kathode und Elektrolyt an allen Punkten der Kathodenfläche bei Stromfluss herbeizuführen. Aber während ich früher den Heber, welcher Normalelektrode und Kathodenlösung verband, auf die als Gefässwand ausgebildete Kathode von rückwärts aufkittete oder aufschmolz, wie dies Fig. 1 darstellt, wählte ich diesmal auf Rat meines Freundes H. Luggin eine ungleich vollkommene Anordnung, die in Fig. 2 dargestellt ist. Die

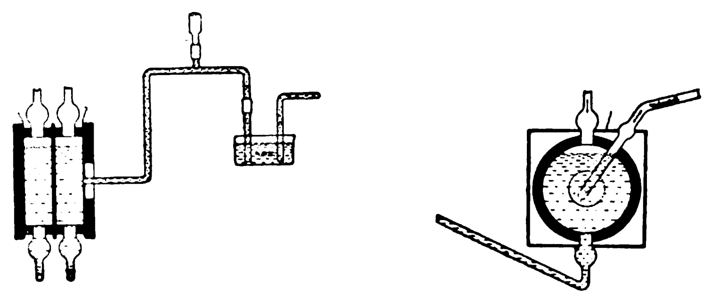


Fig. 1.

Anordnung Fig. 1 leidet an dem Missstande, dass es nicht gut angeht, die Öffnung, durch welche die Heberlösung mit der Kathodenlösung kommuniziert, sehr fein zu machen. Verwendet man aber, wie ich auf Rat meines Freundes Luggin gethan habe, als Heber ein Glasrohr A (Fig. 2), dessen unterer Teil zu einer haarfeinen Spitze ausgezogen ist, die sich biegsam gegen die vom Elektrolyten bespülte Kathodenfläche legt, so kann man es leicht erreichen, dass jene Stelle des Kathodenraumes, welche durch den Heber mit der Decinormalelektrode verbunden ist, nur um wenige Hundertstel Millimeter von der Kathodenwand abliegt. Die Kleinheit dieses Abstandes ist aber sehr wichtig, denn offenbar erhält man bei der Messung den Potentialsprung Kathode | Grenz-

schicht der Kathodenlösung zuzüglich des Spannungsgefälles, welches der Ohmsche Widerstand der Lösung in der Flüssigkeitslamelle bedingt, die die Öffnung des Hebers von der Wand der Kathode trennt. Ist das Heberende ein Glasfaden von beispielsweise 0·07 mm äusserem Durchmesser, eine Grösse, die den von mir benutzten Verhältnissen entspricht, beträgt ferner die Wandstärke dieses kapillaren Glasrohres etwa 0·02 mm, und liegt das letzte biegsame Fadenende parallel an der Kathodenwand, so stellt die Öffnung, durch die Heber und Kathodenlösung kommunizieren, einen Kreis dar von nahezu 0·03 mm Durchmesser, der an seiner nächsten Stelle 0·02, an seiner fernsten 0·05 mm von der Kathodenwand entfernt ist, und es unterliegt keinem Bedenken,

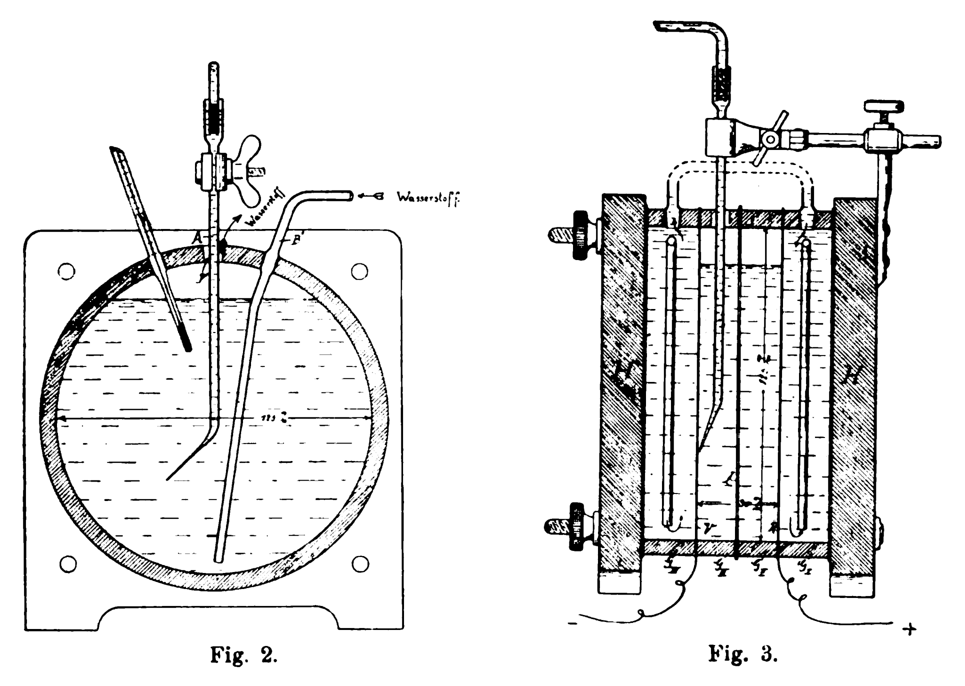


Fig. 2. Fig. 3.

das Potentialgefälle über eine 0·035 mm dicke Flüssigkeitslamelle als Korrektur zu betrachten, die angebracht werden muss. Diese erreicht dann für einen spezifischen Widerstand des Elektrolyten von beispielsweise 56 Ohm bei der Stromdichte von 0·010 Amp. pro Quadratcentimeter 0·0019 Volt. Dieses Beispiel, in dem eine der höchsten verwendeten Stromdichten und der übliche Elektrolytenwiderstand eingesetzt ist, zeigt, dass die Korrektion in allen Fällen zufolge der Versuchsanordnung so klein bleibt, dass die ihr naturgemäss anhaftende Unsicherheit ausser Betracht fällt. Die Anordnung bietet ferner den

Vorteil, dass der Heber im Gegensatz zu der in Fig. 1 dargestellten Einrichtung beweglich ist. Man kann die Kathode damit von Punkt zu Punkt abtasten und sich davon überzeugen, dass das Potential längs ihr wirklich konstant ist, was mit sehr befriedigendem Erfolg oft ausgeführt wurde.

Die Figuren 2 und 3 zeigen die mit diesem Lugginschen Fadenheber ausgestattete Zelle, Fig. 3 im Querschnitt senkrecht zur Kathodenebene, Fig. 2 im Querschnitt durch den Kathodenraum parallel zur Kathode. Diese Zelle besteht aus einem Paar Holzrahmen *HH*, zwischen welche vier Glasringe gepresst sind. Zunächst ist die Innenseite des Rahmens zum Schutze gegen Feuchtigkeit und zur elastischen Dichtung des Glasringes mit einer Gummiplatte belegt, darauf folgt ein Glasring G_{IV}, sodann die aus starkem Platinblech bestehende Kathode *V*[1]), ein neuer Glasring G_{III}, sodann ein Blatt Pergamentpapier *Z*, ein dritter Glasring G_{II}, welchen die aus starkem Platinblech bestehende Anode *R* von dem vierten G_I trennt, der wieder mit Zwischenfügung einer Gummiplatte gegen den Holzrahmen gepresst ist. Der erste und vierte Glasring sind mit einem Behälter verbunden, der Wasser von konstanter Temperatur dem Inneren des Glasringes G_{IV} zuführt. Dieses Wasser erfüllt den Hohlraum des Ringes hinter der Kathode, tritt dann durch eine in der Figur punktierte Rohrführung in den Ring hinter die Anode *R*, erfüllt auch diesen und strömt von dort in dem Masse ab, indem es dem Ring hinter der Kathode zuläuft. Der dritte und zweite Glasring nehmen Anoden- und Kathodenlösung auf. Der zweite G_{III}, welcher die Kathodenlösung enthält, weist drei Bohrungen (Fig. 2) auf, von denen eine das Thermometer, die zweite ein Glasrohr *B'* aufnimmt, durch welches Wasserstoffgas in den Elektrolyten tritt, den es durchrührt, während durch die dritte das Rohr *A* des Hebers eintritt. Dieses füllt die Öffnung *P'* nicht aus, so dass es ein wenig seitlich hin und her geschoben werden kann und dem Wasserstoffgas stets Spielraum zum Austritt gewährt. Zur Zuführung von Nitrobenzol wird das Thermometer vorübergehend entfernt und durch die sich bietende Öffnung das Nitrobenzol zugefügt. Der Apparat, welcher bei einem Elektrodenabstand von 30 mm einen Ringdurchmesser von 125 mm aufwies, erlaubte durch seine erhebliche Kathodenfläche ansehnliche Stromstärken bei kleinen Stromdichten. Das war wichtig für die Versuche über Re-

[1]) Die Firma W. C. Heraeus in Hanau hat mich durch leihweise Überlassung dieser wertvollen Elektroden unterstützt, und ich bin ihr dafür sehr zu Dank verbunden. Die Glasteile der Apparate wurden von der Firma C. Desaga in Heidelberg sehr sorgsam hergestellt.

duktion des Azoxybenzols, welche ich mit Dr. C. Schmidt in der folgenden Abhandlung schildere. Für die Untersuchungen, die hier geschildert sind, war er unnötig, unbequem und, was noch wichtiger war, er gestattete nicht, genügend intensiv zu rühren. Die weit überwiegende Zahl von Beobachtungen ist deshalb mit dem in diesem Fall zweckmässigeren Apparat Fig. 4 ausgeführt. Bei diesem ist das Pergamentpapierdiaphragma durch ein Gipsblättchen ersetzt. Der Kathodenraum *A* ist eiförmig. In seine Wand eingeschmolzen ist ein Rohr *B*, durch welches Wasserstoff auf den Gefässboden geblasen wird. Oben sind zwei Öffnungen, durch die der Fadenheber und das Thermometer beweglich eingesetzt sind. Angeschmolzen ist mittels kapillaren Verbindungsstückes unter Zwischenschiebung eines kapillaren Dreiweghahnes eine Pipette, welche 2 ccm fasst und Nitrobenzol zulaufen lässt. Schliesslich ist seitlich ein Tubus angebracht, in welchem ein gekrümmtes Rohr *M* als Schliffstück eingepasst ist. Auf dieses Rohr ist vorn eine Platinscheibe aufgeschmolzen. Dahinter ist Quecksilber *Hg* eingefüllt, in welches die negative Stromzuführung taucht. Der Apparat ist in einen Paraffinklotz *P* eingelassen.

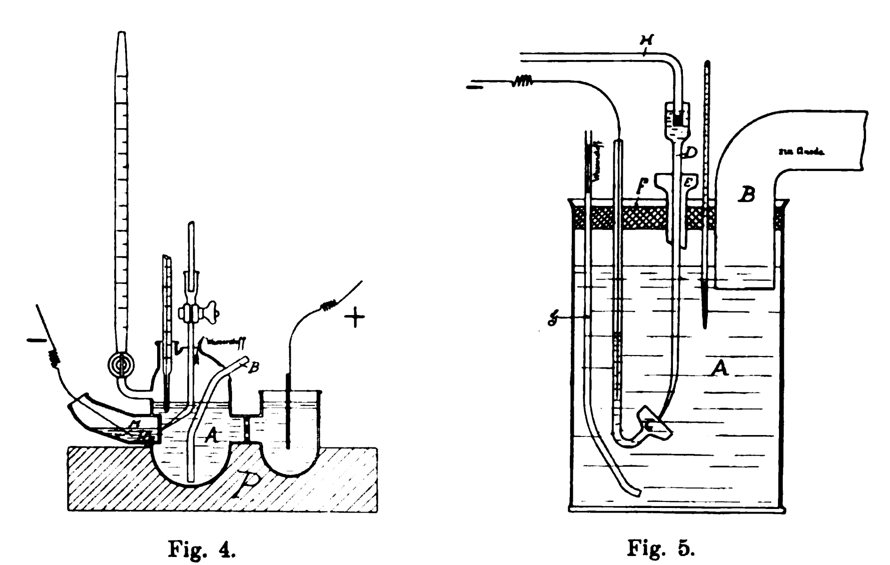


Fig. 4. Fig. 5.

Schliesslich ist die Anordnung Fig. 5 zu nennen, welche nach der in Fig. 2 und 3 dargestellten und vor der in Fig. 4 abgebildeten zu einigen Versuchsreihen diente. Bei ihr dient der Standcylinder *A* als Kathodenraum. Durch seinen Stopfen führt auf den Boden des Gefässes das wasserstoffzuführende Rohr *G*, ferner das Glasrohr *C*, welches

unten umgebogen hinter der Umbiegung trichterförmig erweitert und dann durch ein aufgeschmolzenes Platinblech abgeschlossen ist. Es ist mit Quecksilber gefüllt, welches die Stromzufuhr zum Platinblech vermittelt. Die dritte Bohrung im Stopfen von *F* enthält einen Glastrichter *E*, durch den der Fadenheber *D* mit Spielraum hinabgeführt ist. Der Glastrichter dient gleichzeitig zum Einfüllen von Nitrobenzol. Der Spielraum zwischen seinen Innenwänden und der Aussenwand des Hebers erlaubt dem Wasserstoff den Austritt. Schliesslich ist durch den Stopfen *F* das Ende des krummen *T*-Stückes *B* geführt, das durch ein Gipsdiaphragma abgeschlossen ist und mit dem Anodenraum die Kommunikation vermittelt. *H* führt zur Decinormalelektrode.

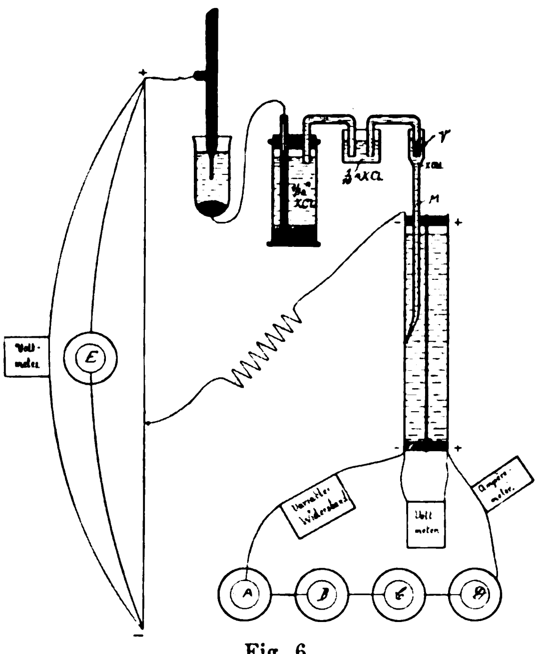


Fig. 6.

Als Schema der Messeinrichtung diene Fig. 6, welche den Apparat Fig. 2 und 3 in Verbindung mit den Messgeräten zeigt. Eine Stromquelle, versinnbildlicht durch die vier Zellen *A*, *B*, *C*, *D*, sendet ihren Strom nach den Polen der Zelle. Ein variabler Widerstand und ein Ampèremeter sind in diesen Stromkreis eingefügt. Die Spannung zwischen den Polen der Zelle kann durch ein Voltmeter bestimmt werden. Der negative Pol der Zelle ist verbunden mit einem Gleitkontakt, der auf einem Gefällsdraht beweglich ist. Das Ende dieses Gefällsdrahtes ist unter Zwischenschiebung des Kapillarelektrometers

mit der Decinormalektrode verbunden. Die Decinormalelektrode ihrerseits ist in kontinuierlichem Flüssigkeitszusammenhang mit dem Elektrolyten im Kathodenraum. Das mit Kalilauge gefüllte Rohr *M*, dessen unteres Ende fein ausgezogen ist, endet nämlich oben becherförmig. In diese becherförmige Erweiterung *V* taucht ein winkliges Glasrohr, das mit einem Gipspfropfen verschlossen und mit $^1/_{10}$-norm. KCl-Lösung gefüllt ist; eine bewegliche Verbindung, mit $^1/_{10}$-norm. KCl-Lösung gefüllt, verbindet schliesslich dies Röhrchen mit der Decinormalelektrode. Die elektromotorische Kraft dieses Systems, dessen Pole einerseits Quecksilber unter Kalomel und anderes die Kathode der Zersetzungszelle bilden, wird am Gefässdraht durch die grössere Kraft des Akkumulators *E* kompensiert. Die Spannung an den Enden des Gefällsdrahtes wird durch ein Präzisionsvoltmeter kontrolliert, welches durch Drähte, die verschwindenden Widerstand haben, damit verbunden ist. Der Gefällsdraht bestand bei den meisten Versuchen in einem fast 10 m langen Platiniridiumdraht, von welchem 1 m gerade ausgespannt, die übrige Länge von 9 m in neun einzelnen Rollen aufgewickelt war. Eine sehr kompendiöse Schalteinrichtung erlaubte, die Stellung des gespannten Drahtes in der Reihenfolge der Rollen beliebig zu variieren. Der Gleitkontakt bestand in einem Schlitten mit Quecksilbernapf, durch den der gespannte Draht hindurchlief. Die ganze sehr handliche Anordnung war nach Angaben meines Freundes Luggin von dem Mechaniker Peter Stoë in Heidelberg hergestellt und mir von Luggin gütigst leihweise überlassen. Sie wurde natürlich vor der Benutzung geaicht und die Aichzahlen wurden öfters kontrolliert. Ein Millimeter der Brücke entsprach rund 0·0002 Volt.

Das Rohr *M* (Fig. 6), von welchem schon zuvor die Rede war, bereitete anfangs mancherlei Schwierigkeiten. Das Verhältnis seiner Länge zur Feinheit seiner ausgezogenen Spitze konnte nach einiger Übung so getroffen werden, dass keine messbare Flüssigkeitsmenge durch den hydrostatischen Druck aus der Spitze hinausgedrückt wurde, andererseits aber auch der Elektrolyt nicht merklich in die feine Spitze eintrat. Jenes war erwünscht, um einer Depolarisation der Kathode durch die ausströmende Flüssigkeit zu entgehen; dieses war anzustreben, weil die wässerige Kalilauge im Rohre wesentlich besser leitete, als der alkoholisch-wässerige Elektrolyt, und der Widerstand in der feinen Spitze des Rohres zu stark wuchs, wenn der Elektrolyt dort die Kalilauge verdrängte. Die Dicke des biegsamen Rohrendes wurde mit dem Mikroskop gemessen, und zur Vermeidung von Fehlern wurden öfters mehrere solcher Röhren nacheinander benutzt und dieselbe Beobachtungsserie mit allen ausge-

führt, wobei ausnahmslos sehr befriedigende Übereinstimmung beobachtet wurde. Der Widerstand des mit wässeriger Kalilauge gefüllten Rohres war in allen Fällen ein sehr hoher. Er wurde bestimmt, indem das Rohr mit einem feinen Galvanometer in einen Stromkreis von 72 Volt Spannung geschaltet wurde, und ergab sich bei verschiedenen Rohren zu $^1/_4$ bis $1^1/_2$ Megohm. Es wurde nicht für überflüssig erachtet, zu kontrollieren, dass auch diesem grossen Widerstand gegenüber die Glaswand des Kapillarrohres noch als Isolator gelten durfte, dass also ihr Widerstand der Grössenordnung nach den des Flüssigkeitsfadens in der kapillaren Spitze ausserordentlich übertraf.

Durch den hohen Widerstand im kapillaren Faden war die Notwendigkeit gegeben, dem Kapillarelektrometer eine sehr kleine Polarisationskapazität zu erteilen. Die breiten Kuppen der gewöhlichen Formen des Instruments mit cylindrischer Kapillare sind bei so hohem vorgeschalteten Widerstand und kleinen Kräften unpräzise im Aufschlag und unempfindlich. Ich benutzte deshalb die ältere Form des Instrumentes mit konischer Spitze und wählte die Spitze so, dass ein Quecksilberdruck von ca. $^1/_2$ m sie bei kurzgeschlossenem Instrument noch eben nicht abtropfen liess. Das Elektrometer war mit einer Vorrichtung versehen, um den Quecksilberdruck bequem zu variieren. Es erwies sich weiter notwendig, den Pol des Elektrometers, welcher mit der Decinormalelektrode verbunden war, diese selbst und die Zuleitung von ihr zu dem Rohr *M* (Fig 6) auf das aller rigoroseste zu isolieren, ein Erfordernis, welches wiederum durch den hohen Widerstand im Rohre *M* bedingt war. Nach Überwindung dieser Details gelang es, für $^1/_{10000}$ Volt einen zuverlässigen, prompten und ausgiebigen Ausschlag des Elektrometers zu erhalten. Während sonach der besondere Nachdruck auf die Präzision fiel, mit der die Änderungen des Kathodenpotentials sich verfolgen liessen, habe ich dessen Absolutwerte nicht die gleiche Bemühung zugewandt. Die Werte des Systems:

$$\text{Decinormalelektrode} \overset{\alpha}{|} {}^1/_{10}\text{-n. Chlorkalium} \overset{\beta}{|} \underset{1:5}{\text{Kalilauge}} \overset{\gamma}{|} \text{Elektrolyt} \overset{\delta}{|} \text{Kathode},$$

welche die Summe von den vier Einzelsprüngen α, β, γ, δ darstellen, werden ihrem Rohwerte nach im folgenden als Kathodenpotentiale angegeben; die Summe von $\alpha + \beta + \gamma$ wird also willkürlich als Null betrachtet. Diese Willkürlichkeit ist natürlich streng zulässig, so lange α, β, γ identisch bleiben, und diese Identität ist in jeder einzelnen Beobachtungsreihe voll vorhanden. Es ändert sich hingegen γ, wenn die Mengenverhältnisse von Alkohol, Wasser und Alkali geändert werden, aus denen der Elektrolyt zusammengesetzt ist. Nun ist aber die Grösse

γ an sich klein. Ihre Verschiedenheit um einen geringen Bruchteil bei zwei Messreihen bedingt sonach, dass alle Potentiale der einen Reihe um eine kleine, gleiche Grösse abweichend von denen der anderen gemessen werden. Dasselbe gilt, wenn zwei Decinormalelektroden bei zwei Messreihen benutzt werden, die um ein geringes abweichen. Auch in diesem Falle rücken einfach alle Potentiale der einen Reihe um eine kleine additive Konstante hinauf oder hinab. Betrachtet man nun die drei geprüften Beziehungen, welche aus der Grundformel und ihrer Herleitung:

$$\varepsilon = 0.0436 \log^{10} \frac{I}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

sich ableiten:

$$(1) \qquad \varepsilon = 0.0436 \log^{10} \frac{1}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

$$(2) \qquad \varepsilon = 0.0436 \log^{10} I - \text{konst.}$$

$$(3) \qquad \frac{I}{C_{NO_2}} = \text{konst.},$$

so folgt, dass die beiden genannten Unsicherheiten in allen Fällen nur die Konstante, welche allen drei Ausdrücken zukommt, um eine kleine Grösse ändern, aber das erste Glied in den beiden ersten Formeln und die Thatsache der Konstanz in der dritten nicht ändern. Es wird hingegen dadurch bedingt, dass die bei mehreren Messreihen ermittelten Werte der Konstanten im dritten Ausdruck eine Forderung nur mangelhaft erfüllen, die man geneigt sein möchte, an sie zu stellen. Bestimmt man nämlich $\frac{I}{C_{NO_2}}$ bei verschiedenen, innerhalb jeder Versuchsreihe konstanten Potentialen, z. B. ε und ε', so werden die Konstanten, welche nach Beziehung (3) erhalten werden — k und k' — prinzipiell dem folgenden Zusammenhang sich einordnen müssen:

$$\varepsilon = 0.0436 \log^{10} k - \text{konst.}$$
$$\varepsilon' = 0.0436 \log^{10} k' - \text{konst.},$$

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\log^{10} k - \log^{10} k'} = 0.0436.$$

Damit dies aber zutrifft, ist es erforderlich, dass die Werte von ε und ε' frei sind von messtechnischen Ungenauigkeiten rücksichtlich ihrer subtraktiven Konstanten, dass also bei der Subtraktion des Wertes von ε' von dem für ε das konstante Glied wirklich herausfällt.

Es wird sich auch empfehlen, alsbald zu beachten, dass der Ausdruck $\frac{\varepsilon - \varepsilon}{\log^{10} k/k'}$ selbst dann nicht notwendig 0·0436 ergeben muss,

wenn keine Ungenauigkeiten rücksichtlich der subtraktiven Konstanten vorliegen. Die Werte k und k' hängen nämlich von den faktischen Konzentrationen in der möglicherweise verarmten Grenzschicht des Elektrolyten ab. Ihre Konstanz bei unverändertem Potential besagt, dass die Konzentrationen in der Grenzschicht proportional denen in der Flüssigkeitsmasse der Kathodenlösung sind und bei Änderungen im Nitrobenzolgehalt der Kathodenlösung proportional bleiben. Es ist aber früher bereits darauf hingewiesen, dass diese Proportionalität bei wechselnder Konzentration in der Flüssigkeitsmasse den physikalisch wahrscheinlichen Sinn eines konstanten Konzentrationsgefälles besitzt. Der Ausdruck $\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\log^{10} k - \log^{10} k'}$ kann hingegen nur dann auf 0·0436 führen, wenn statt Proportionalität Gleichheit besteht, wenn also bei beiden Potentialen ε und ε' die Konzentration in der Grenzschicht gleich der in der Flüssigkeitsmasse ist, oder wenn die Verarmung an Nitrobenzol beide Male dieselbe ist.

Einer verarmten Lösung wird die gleiche Stromdichte ein tieferes Potential aufzwingen. Wir werden deshalb erwarten dürfen, dass in jenem tiefen Potentialbereich, in dem $\frac{d\varepsilon}{d \ln I}$ nicht mehr konstant bleibt, sondern wächst, $\frac{I}{C_{NO_2}}$ zwar noch für konstantes Potential konstant bleibt, $\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\log^{10} k - \log^{10} k'}$ aber $> 0{\cdot}0436$ wird, was die Versuche bestätigen.

Schliesslich ist anzuführen, dass der Ausdruck $\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\log^{10} k - \log^{10} k'}$ auch durch mangelhafte Übereinstimmung der Temperatur in den beiden Messreihen, die k und k' ergeben, beeinflusst wird, worüber nachstehend gehandelt wird.

Den Darlegungen über die Messeinrichtung und Versuchsweise ist noch beizufügen, dass das benutzte Nitrobenzol zuerst aus gewöhnlichem, sogenanntem reinen, aber nicht thiophenfreiem Benzol, nach den ersten Versuchen aber stets aus thiophenfreiem, reinem Benzol dargestellt wurde, ohne dass dies übrigens für die Resultate eine merkliche Verschiedenheit bedingt hätte. Die Nitrierung geschah stets sehr vorsichtig, um Dinitrobenzolbildung zu vermeiden, und das Nitrobenzol wurde vor der Verwendung peinlich fraktioniert. Das zur alkoholischen Natronlauge verwendete Ätznatron war mit Alkohol gereinigt. Der zum Durchrühren der Lösung verwendete Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure bereitet. Er wurde anfangs durch Waschen mit Schwefelsäure, wässerigem Alkali und zuletzt mit der den Elektrolyten bildenden alkoholisch-wässerigen Natronlauge gereinigt. Später wurden noch zeit-

weilig Winklersche Glaswaschschlangen mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Chromsäure, Wasser, wässerigem Alkali vorgeschaltet, als der Gedanke auftauchte, dass Verunreinigungen des Wasserstoffs kleine Störungen bedingen könnten; doch erwies sich diese Änderung als belanglos. Die mögliche Beteiligung des elementaren Wasserstoffs am Reduktionsvorgang wurde ebenfalls in Betracht gezogen. Sie ist zu vernachlässigen bei einer Kathode aus blankem Platin, während bei platiniertem Platin darauf Rücksicht zu nehmen ist, wovon später die Rede sein wird.

Vorversuche.

Zuerst schien es nötig, sich über den Einfluss von Temperaturschwankungen zu vergewissern. Von dem Temperaturkoëffizienten der elektrochemischen Reaktion soll hier nicht eingehend gehandelt werden, weil nur informatorische Messungen bisher darüber angestellt wurden. Es wird genügen, hervorzuheben, dass er bei den Vorversuchen sich klein erwies, und danach der Unterschied, welchen bei etwas ungleicher Temperatur ausgeführte Messreihen aufweisen, nicht erheblich ist. Durch diesen Umstand ist es begründet, dass von der Benutzung eines Thermostaten abgesehen wurde, welcher die Anordnung sehr kompliziert hätte, und dass die bei der Konstruktion Fig. 2 und 3 vorgesehene Temperaturregulierung durch Wasserumspülung der Elektroden bei den späteren Apparatformen beiseite blieb. Die Messungen wurden in Kellerräumen ausgeführt, deren Temperatur unter Tags gut konstant war. Die in verschiedenen Wochen und Monaten ausgeführten Messreihen unterscheiden sich natürlich rücksichtlich der Versuchstemperatur um einige Grade. Ich bestimmte an einer Kathode von platiniertem Platin, die 110 qcm Fläche hatte, bei einer Stromstärke von 0·20 Amp. das Potential in einer Lösung, die aus 40 g Ätznatron, 50 g Wasser und 350 g Alkohol hergestellt und pro 1 Liter mit 6·15 g Nitrobenzol versetzt war, zu 0·83 Volt bei 19°. Bei sonst ungeänderten Verhältnissen musste die Stromstärke auf 0·53 Amp. gesteigert werden, wenn das gleiche Potential bei 52° festgehalten werden sollte. Mit der gleichen Versuchseinrichtung und sonst gleichem Elektrolyten, der aber nahezu 50 g Nitrobenzol im Liter enthielt, wurden Potentiale und Stromstärken bei wechselnden Temperaturen untersucht. Die Beobachtungsweise geht aus folgendem Bruchstück des Versuchsprotokolls hervor.

Spannung an den Enden des Gefällsdrahtes 2·060. 1 m langer Gefällsdraht.

Stromstärke in Amp.:

0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·3	0·2	0·1	0·0

Kompensation fand statt bei folgender Brückenstellung:

33·72	35·45	35·97	36·37	36·76	36·38	36·00	35·40	33·81

Temperatur:

—	—	42·5	42·8	43·0	43·0	43·0	43·0	43·1

Stromstärke in Amp.:

0·1	0·2	0·3	0·4	0·3	0·2	0·1	0·0

Kompensation fand statt bei folgender Brückenstellung:

35·40	35·98	36·39	36·72	36·39	35·99	35·42	33·78

Temperatur:

43·3	43·4	43·2	43·1	43·0	42·9	42·9	—

Die zusammengehörigen Brückenwerte wurden zu Mitteln vereinigt, diese mit der Korrektur versehen, welche die Aichtabelle der Brücke angab; darauf durch Multiplikation mit 0·0260 in Volt umgerechnet. So wurden erhalten:

0·1 Amp.	0·2 Amp.	0·3 Amp.	0·4 Amp.
0·7341	0·7436	0·7533	0·7606 Volt

Von diesen Werten wird das Spannungsgefälle über die Lamelle des Elektrolyten gekürzt, die von der Mitte der Öffnung des Kapillarfadens bis zur Kathodenwand sich erstreckt. Der Faden war in diesem Versuch ungewöhnlich dick, weil seine Wände relativ sehr stark waren. Aus der gemessenen Dicke 0·1146 mm, dem Elektrodenabstand von 30 mm, dem Widerstand der Zelle von 3·55 Ohm bei 19° berechnet sich unter Annahme des Temperaturkoëffizienten von 2 °/₀ für die Leitfähigkeit der Lösung diese Korrektur zu:

0·1 Amp.	0·2 Amp.	0·3 Amp.	0·4 Amp.
0·0003	0·0007	0·0011	0·0014 Volt

sonach die korrigierten Werte zu:

0·7338	0·7429	0·7522	0·7592 Volt

Auf diese Weise wurde folgende Tabelle ermittelt, in welcher in ( ) je die Differenzen der Werte eingeschrieben sind, zwischen denen ( ) steht.

	Temperaturen						
Milliampère	53·55		42·9		30·6		21
100	0·7276	(62)	0·7338	(80)	0·7418	(95)	0·7513
	(97)		(91)		(115)		(105)
200	0·7373	(56)	0·7429	(104)	0·7533	(85)	0·7618
	(75)		(93)		(84)		(84)
300	0·7448	(74)	0·7522	(95)	0·7617	(85)	0·7702
	(75)		(70)		(69)		(67)
400	0·7523	(69)	0·7592	(94)	0·7686	(83)	0·7769

Diese Zahlen sind, wie nochmals betont sei, nur vorläufigen informatorischen Charakters, aber es geht aus ihnen hervor, dass Schwankungen

der Temperatur innerhalb eines Grades das Potential nur um einige Zehntausendstel Volt ändern oder, wenn bei konstantem Potential gearbeitet wird, Variationen der Stromstärke um nicht mehr als höchstens den zehnten Teil ihres Eigenwertes bedingen. Damit ist etwa die Grösse der Fehler gegeben, welche infolge des Arbeitens ohne Thermostat bei einzelnen Messungen derselben Reihe auftreten können, und nur zur Erläuterung dieser möglichen Abweichungen sind die Zahlen hier mitgeteilt. Werden mehrere Reihen bei verschiedenen Temperaturen, z. B. die eine bei 16°, die andere bei 21°, gemacht, so können die Zahlenwerte des konstanten Quotienten $\frac{I}{C_{NO_2}}$ bis 30 % des Eigenwertes abweichen. Die Zahlenreihen für die Beziehung von Potential und Konzentration oder Potential und Stromstärke aber werden so grosse Änderungen der Konstante 0·0436 nicht aufweisen.

Hauptversuche.

Die im theoretischen Teil dieser Abhandlung gegebenen Ableitungen schwebten mir bei den Versuchen selbst nur in ihren Grundzügen vor. In der That war die Einfachheit der geltenden Beziehungen nicht vorauszusehen, und es war schwer, bei den anfänglichen Versuchen sich Rechenschaft zu geben, ob Abweichungen von dem erwarteten auf Besonderheiten der Versuchsanordnung, auf Nebenerscheinungen oder auf unrichtigen Voraussetzungen beruhten. Es sind deshalb manche Versuche nicht so angestellt worden, wie es ein logischer Beweisgang der als richtig vorausgesetzten Ableitung erfordert hätte. Es würde indessen zu weit führen, bei jeder Versuchsreihe den Gedankengang aufzuführen, welcher für die Wahl der Bedingungen bei der nächsten Reihe massgeblich war. Weggelassen sind nur solche Versuche, bei denen eine äussere Störung, wie Abbrechen der kapillaren Spitze, Bildung von Krystallen an der kapillaren Öffnung eintrat, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob ihre Resultate mit anderen Versuchen stimmten oder nicht. Alle anderen Reihen sind ohne Rücksicht darauf, ob sie der Theorie gut oder schlecht genügen, aufgeführt.

Zunächst wurden mit der Apparatur Fig. 2 und 3 Versuche angestellt, um die Beziehung:

$$^{2}/_{3}\, I k'' = k\, C_{NO_2} . C_{H_2}^{2/3}$$

bei jeweils konstanten Werten von $C_{H_2}^{2/3}$ also konstantem Potential zu prüfen. Es war zu erwarten, dass der Ausdruck $\frac{I}{C_{NO_2}}$ = konst. Bestä-

tigung finden würde. Vorangeschickt sei eine Bemerkung über die Zahlenwerte der Nitrobenzolkonzentration, welche später angegeben sind. Ich habe der einfacheren Rechnung wegen bei ihrer Berechnung das spezifische Gewicht des Nitrobenzols mit 1·23 angenommen. 1 ccm ist dann gerade 0·01 Mol. Das ist nicht genau. 1 ccm wiegt bei 0° 1·2002 und bei 14·4° 1·1866 g[1]). Da die Messungen in einem kleinen Temperaturintervall beisammen liegen, darf der Einfluss der Temperaturänderung unbeachtet bleiben und für 18° und naheliegende Temperaturen 1·183 g als Gewicht des ccm gelten, die Einsetzung von 1·23 statt 1·183 bedeutet sonach eine proportionale Änderung aller Konzentrationen, und es wären alle dafür angegebenen Zahlen mit 0·977 zu multiplizieren, um wahre Konzentrationen darzustellen.

Ferner ist eine Erwägung dem Umstande zu widmen, dass die Kathode auch in nitrobenzolfreier alkoholischer Natronlauge eines gewissen Stromes bedarf, um ein aufgezwungenes tieferes Potential festzuhalten. Für den Apparat Figg. 2, 3 betrug diese bei den Potentialen, bei denen die folgenden Messungen ausgeführt wurden, $< 1 \times 10^{-4}$ Amp. Schliesslich sei angeführt, dass eine geringe Unsicherheit rücksichtlich der Elektrodenfläche den Versuchen mit dem Apparat Figg. 2, 3 anhaftet. Da nämlich die Kathode als Gefässwand ausgebildet ist, so ragt ein kleines Segment von ihr über die Flüssigkeit empor. Anodenraum und Kathodenraum sind geschieden durch ein Pergamentblatt, welches mit dem Elektrolyten durchtränkt nicht ganz straff ist. Treten nun Druckunterschiede zwischen Anoden- und Kathodenraum auf, so wölbt sich das Pergamentblatt nach der Seite, wo der niedere Druck herrscht, und die bespülte Fläche der einen Elektrode steigt, die der anderen nimmt ab. Indessen ist die dadurch bedingte Unsicherheit nicht von Belang, da eine dauernde Aufmerksamkeit auf die Vermeidung, bezw. sofortige Beseitigung solcher Druckvariationen verwandt wurde (Versuch 1).

Für die höchste Konzentration sind zwei Stromstärken und demgemäss auch zwei Werte der vierten Kolumne verzeichnet. Der höhere Wert bezieht sich auf das Potential 0·8186, der niedere auf das 0·8166. Der höhere Wert ist der massgebliche. Mit der Steigerung der Stromstärke von 71·86 auf 6026×10^{-4} Amp. steigt nämlich das Spannungsgefälle in der Flüssigkeitsschicht, welche die Öffnungsmitte des Fadenhebers von der Kathode trennt, um sehr nahe 0·002 Volt, wie sich aus der Kapillarendicke und der Leitfähigkeit der Lösung berechnete. Das Kathodenpotential ist nun aber, wie früher erläutert, gleich der Kraft

[1]) Kopp, Lieb. Ann. 98, 369.

1. Temperatur 17°. Potential 0·8166 Volt. Kathodenlösung = Anodenlösung: 40 g *NaOH*, 50 g H_2O, 350 g Alkohol. Volum der Kathodenlösung: 160 ccm. Kathodenmetall: Blankes Platin. Stromstärke in Amp. $\times 10^{-4}$.

Dem Elektrolyten wurden zugesetzt ccm $C_6H_5NO_2$	Die Stromstärke, welche nach diesem Zusatz erforderlich war, betrug	Die Konzentration des Elektrolyten in g-Mole pro ccm betrug	Der Quotient aus Stromdichte geteilt durch Nitrobenzolkonz. in g-Mole pro ccm
I.	II.	III.	IV.
0·1	71·86	0.0624×10^{-4}	1.04×10^5
0·1	162·98	0·125 „	1·18 „
0·2	374·15	0·250 „	1·36 „
0·4	822·1	0·498 „	1·49 „
0·8	1757	0·990 „	1·61 „
1·6	3458	1·961 „	1·60 „
3·2	6026 } 6508 }	3·846 „	1·42 } 1·54 } „

des Systems Kathode | Decinormalelektrode minus jenem Spannungsgefälle, welches der Ohmsche Widerstand für die Distanz Öffnungsmitte des Fadenhebers — Kathode bedingt. Dieses Gefälle ist bei 71.86×10^{-4} Amp. im vorliegenden Falle äusserst klein. Da sein Wert bei 6026×10^{-4} Amp. aber bereits 0·002 Volt beträgt, muss er berücksichtigt werden und bedingt, dass die Stromstärke bei einer Gegenkraft der Kette Kathode | Decinormalelektrode zu messen ist, die auf 0·8186 Volt vermehrt ist. Der Anstieg der Stromstärke von 6026 auf 6508 für die gedachte Potentialänderung entspricht genügend der Beziehung $\varepsilon = 0.0436 \log^{10} I +$ konst., da $\varepsilon = 0.0436 (\log 6508 - \log 6026) = 0.0015$ Volt ergiebt. Die kleine Verschiedenheit um 0·0005 Volt fällt um so weniger in Betracht, als in diesem Falle eine nur 1 m lange Brücke verwendet war, auf der 0·0005 Volt nur 0·25 mm Verschiebung entsprachen.

Die Dauer des Versuches betrug vom ersten Nitrobenzolzusatz ab bis zur letzten Ablesung 50 Min. Von Ablesung zu Ablesung verflossen 5 Minuten. Es kann der Zweifel erwachsen, ob die angewandten Ströme nicht während dieser Zeit merkliche Menge Nitrobenzol zerstörten. Es entsprechen $3F$ der Zerstörung von 123 g Nitrobenzol. 1 mg Nitrobenzol verlangt also 6·54 Amp. Stunden $\times 10^{-4}$. Die jeweils zerstörten Mengen Nitrobenzol betrugen also:

Nr. der Messung:						
1	2	3	4	5	6	7
Der Lösung war im ganzen zugesetzt worden in g:						
0·123	0·246	0·492	0·984	1·968	3·936	7·872
Zerstört worden war bis zur Ablesung in g:						
0·0009	0·003	0·0079	0·018	0·040	0·088	0·172

Man ersieht sogleich, dass die Änderungen der Nitrobenzolkonzentration aus diesem Grunde nur 1 bis 2 % von deren Eigenwert aus-

machen. Würde man sie berücksichtigen, so würden die Quotienten sich entsprechend um 1 bis 2 % ihres Eigenwertes höher ergeben, was ganz belanglos ist. Es empfiehlt sich aber auch darum nicht, diese Korrektion vorzunehmen, weil die Stromstärken von Messung zu Messung nicht wie bei der Ausrechnung angenommen, konstant, sondern wechselnd waren, da ja die bei der jeweiligen Konzentration zum Potential 0·8166 gehörigen Stromwerte erst gesucht werden mussten. Alles in allem folgt, dass die Konzentrationsänderung durch elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols getrost vernachlässigt werden darf.

2. Versuchsanordnung wie zuvor. Temp. 17·5 bis 18·2°, ε = 0·7349 Volt.

I.	II.	III.	IV.
0·1	4·0	0·0624 × 10^{-4}	5·83 × 10^3
0·1	6·1	0·125 „	4·43 „
0.2	10·0	0·250 „	3·64 „
0·4	22·0	0·498 „	4·00 „
0·8	46·0	0·990 „	4·22 „
1·6	104·0	1·961 „	4·82 „
3·2	214·5	3·846 „	5·06 „

3. Versuchsanordnung wie zuvor. Potential 0·7612. Temp. 20·0—20·5°.

I.	II.	III.	IV.
0·2	17·8	0·125 × 10^{-4}	12·9 × 10^3
0·2	35·1	0·250 „	12·7 „
0·4	66·0	0·498 „	12·0 „
0·8	147·0	0·990 „	13·5 „
1·6	301·1	1·961 „	13·9 „
3·2	568·1	3·846 „	13·4 „

4. Versuchsanordnung wie zuvor. Potential 0·769. Temp. 21·2—22·0°.

I.	II.	III.	IV.
0·1	8·3	0·0624 × 10^{-4}	1·2 × 10^4
0·1	16·4	0·125 „	1·2 „
0·2	32·3	0·250 „	1·2 „
0·4	68·0	0·498 „	1·2 „
0·8	145·0	0·990 „	1·3 „
1·6	302·3	1·961 „	1·4 „
3·2	622·0	3·846 „	1·5 „

Die zweite, dritte und vierte Massreihe wurde bei etwas höherem Potential unternommen, weil vermutet wurde, dass die hohen Stromstärken im ersten Versuche irgendwie Ursache für den Gang des Quotienten sub IV abgeben möchten. Der erstere Wert der zweiten Reihe mag wohl durch den Umstand etwas getrübt sein, dass gegen die Stromstärke von 4·0 × 10^{-4} Amp. jene nicht mehr genügend verschwindet, welche die Kathode in Abwesenheit von Nitrobenzol beim gleichen

Potential hält, und die in die Grössenordnung 10^{-5} Amp. fällt. Im übrigen sind die Zahlen der Reihen 2, 3, 4 befriedigend konstant. Dass durch den Verbrauch an Nitrobenzol die Konzentration nicht nennenswert getrübt ist, gilt bei diesen drei Versuchen auf Grund derselben Erwägungen, die beim ersten angestellt wurden.

Nach einigen Zwischenversuchen kehrte ich zu den eben erläuterten Messungen zurück, um sie zur grösseren Sicherheit zu wiederholen. Dabei bediente ich mich einer veränderten Messweise. Bei den Versuchen 1 bis 4 wurde die Kompensation am Gefällsdraht nicht geändert, vielmehr nach jedem Zusatz von Nitrobenzol die Stromstärke so lange geändert, bis das Kapillarelektrometer dauernd beim Ein- und Ausschalten konstant blieb. In dem folgenden Versuche wurde nach jedem Nitrobenzolzusatz zunächst die Stromstärke in früherer Weise ermittelt, welche dem Potential 0·7323 Volt entsprach, sodann wurde die Stromstärke 100×10^{-4} Amp. eingestellt und nun das Potential ermittelt, bei welchem Kompensation des Systems Kathode | Decinormalelektrode bestand. Darauf wurde wieder das Potential 0·7323 eingestellt, und so fort bei jeder Konzentration mehrere Male. Auf diese Weise wurden folgende Werte erhalten.

5. Versuchsanordnung wie zuvor. Potential 0·7323 Volt. Temp. 17·0—17·5°.

I.	II.		III.	IV.	V.	VI.
					Potentiale bei der Stromstärke 100×10^{-4} Amp.	$\log \frac{100}{C_{NO_2} \cdot 110}$
0·1	15 16 14	15	$0{\cdot}0624 \times 10^{-4}$	$21{\cdot}8 \times 10^{2}$	0·7690	1·16343
0·1	39 38 38·8	38·6	0·125	29·4	0·7514	0·86170
0·2	87·2 93·0 92·0 92·0	91·1	0·250	33·1	0·7350	0·56067
0·4	N 17·1 17·3 16·8 17·2	N 17·1 = 229·3	0·498	41·7	0·7186	0·26138
0·8	N 39·5 39·2 39·6 40·0	N 39·3 = 562·4	0·990	51·6	0·7022	0·96297—1
1·6	N 80·5 83·0 81·4 77·8	N 80·6 = 1081	1·961	50·1	0·6858	0·66613—

(N = Messung mit Nebenschluss am Ampèremeter.)

Die auffallend grosse Veränderlichkeit des Quotienten unter IV veranlasste, eine sofortige Wiederholung des Versuches vorzunehmen:

6. Anordnung wie zuvor. Potential 0·7475 Volt. Temp. 18—18·7°.
Die Messungen wurden wie bei den Versuchen 1—4 angestellt.

I.	II.	III.	IV.
0·1	15·1	$0{\cdot}0624 \times 10^{-4}$	$22{\cdot}0 \times 10^{3}$
0·1	38·1	0·125	27·8
0·2	96·5	0·250	35·1
0·4	229·3	0·498	41·6
0·8	610·1	0·990	56·0
1·6	1723·2	1·961	80·0

Von der Ausweichung des letzten Stromstärkewertes abgesehen, bestätigt Versuch 6 durchaus den vorangehenden. Das Anwachsen des Quotienten ist also nicht einem Beobachtungsfehler zur Last zu legen.

Betrachtet man zunächst die Kolumnen V und VI in Versuch 6 so erkennt man, dass sie dem Zusammenhang gehorchen:

$$\varepsilon = 0{\cdot}05354 \log^{10} \frac{100}{C_{NO_2} \cdot 110} + 0{\cdot}70493.$$

ber. ε	0·7672	0·7510	0·7349	0·7188	0·7029	0·6868
gef. ε	0·7690	0·7514	0·7350	0·7186	0·7022	0·6858
$\Delta\varepsilon$	— 0·0018	— 0·0004	— 0·0001	+ 0·0002	+ 0·0007	+ 0·0010

Die Übereinstimmung ist besonders dann eine sehr befriedigende, wenn man bedenkt, dass die konstante Stromstärke 100×10^{-4} Amp. mit steigender Konzentration des Nitrobenzols immer weniger Verarmungserscheinungen an diesem Depolarisator in der Grenzschicht des Elektrolyten herbeizuführen vermag. Eine Verarmung an Nitrobenzol in dieser Schicht bedingt, dass ein tieferes Potential, also ein höherer Zahlenwert für die elektromotorische Kraft Kathode | Decinormalelektrode, gefunden wird. Das Auftreten einer solchen Verarmung wird sonach im Gefolge haben, dass die Zahlen für die Potentiale, welche bei niedriger Konzentration gefunden werden, etwas grösser, die bei hoher Konzentration gefundenen etwas kleiner als jene sind, welche die Berechnung der Versuchszahlen mit kleinsten Quadraten unter Voraussetzung linearen Zusammenhangs von ε und $\log^{10} \frac{100}{C_{NO_2} \cdot 110}$ liefert. Damit wird der geringe Gang, den die $\Delta\varepsilon$-Werte zeigen, gut erklärt.

Mit der Grundformel $\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log^{10} \frac{I}{C_{NO_2}}$ — konst. ist der gefundene Ausdruck nicht ganz im Einklange. Das veränderte Vorzeichen der Konstante ist natürlich belanglos, da es von dem willkürlich gewählten Nullpunkt der Potentialmessung — der Decinormalelektrode —

abhängt. Der Faktor 0·0436 aber ist von 0·05354 aus Ursachen, die noch unerklärt sind, etwas verschieden. Beiläufig angemerkt sei folgendes. Es ist $0{\cdot}05354 = 0{\cdot}0436 \times 1{\cdot}228$. Setzt man nun 1·228 als Exponenten zur Konzentration, formt man also den Ausdruck

$$\frac{Ik''}{k.C_{NO_2}} = C_{H_2}$$

um in:

$$\frac{Ik''}{k.C_{NO_2}^{1\cdot 228}} = C_{H_2},$$

so wird $\frac{\text{Stromstärke}}{C_{NO_2}^{1.228}}$ für konstantes Potential konstant, und dies trifft in der That zu.

$C_{NO_2}^{1.228} = 10^{-5} \times$	0·0406	0·0953	0·2232	0·5202	1·210	2·800
$\frac{\text{Stromstärke}}{C_{NO_2}^{1.228}} = 10^{8}$	3·66	3·68	3·71	4·00	4·23	3·51

Die Versuche dieser Art wurden nach einer Pause wieder aufgenommen, welche anderen Ermittelungen, über die später gehandelt wird, gewidmet war. An Stelle des Apparates Fig. 2 und 3 war inzwischen die Konstruktion Fig. 4 getreten. Bei diesem Apparat war erstens eine viel intensivere Durchrührung möglich, zweitens war die Kathode ihrer ganzen Fläche nach unter der Flüssigkeitsoberfläche, drittens war entsprechend der viel kleineren Kathodenfläche mit der gleichen Stromstärke und -dauer ein noch kleinerer Verbrauch an Nitrobenzol, also eine noch geringere Konzentrationsänderung verbunden, viertens war die genaue Abmessung des Nitrobenzolzusatzes erleichtert. Eine Eigenheit des neuen Apparates bestand darin, dass die Kathode verhältnismässig hohe Ströme zur Polarisation auch dann erforderte, wenn kein Nitrobenzol dem Elektrolyten zugesetzt war. Durch eine umfängliche Reihe von Versuchen wurden folgende Ursachen dieser Störung ausgeschlossen: a. Verunreinigung des Kathodenmetalls. Die Erscheinung wurde nämlich wohl etwas abgeschwächt, aber nicht aufgehoben, als die Kathode mit Kalilauge, Salzsäure, Salpetersäure chemisch und als Anode in Lösungen dieser Agenzien elektrochemisch, ferner mit Schmirgelpapier mechanisch gereinigt worden war. Auch änderte sie sich nicht wesentlich, als andere starke Platinbleche statt des ursprünglich benutzten in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise aufgeschmolzen wurden. b. Verunreinigung des Apparates. Die Erscheinung blieb stets dieselbe, nachdem das Diaphragma entfernt, die ganze Apparatur peinlichst gereinigt und danach wieder zusammengesetzt war. c. Verunreinigung der Reagenzien. Die Erscheinung blieb dieselbe, als die alkoholisch-wässerige Natronlauge,

mit welcher der Kathodenraum beschickt wurde, aus den reinsten Materialien zusammengemischt wurde. d. Verunreinigung des rührenden Wasserstoffs. Die Erscheinung blieb dieselbe, als der zum Rühren dienende Wasserstoff mit Chromsäure und Permanganat oder in einem anderen Falle mit Salpetersäure gewaschen, dann noch durch Wasser und alkoholisches Alkali geleitet wurde und durch stundenlange Entwickelung für Luftfreiheit gesorgt war. e. Nebenschluss und Messfehler. Jeder Nebenschluss zwischen Kathode und Anode war nach der Art der Aufstellung und der Isolation unmöglich. Austauschung des Fadenhebers änderte nichts. Unter diesen Umständen musste das Phänomen dem schwermetallhaltigen Schmelzglas zur Last gelegt werden, mit welchem die Kathode auf das Schliffstück (Fig. 4) aufgeschmolzen war. Damit im Einklang lehrte die Beobachtung, dass die Ströme, welche der Kathode tiefere Potentiale aufzwangen, mit dem Potential sehr langsam stiegen. Ist doch ein Glas, welches dauernd eine kleine Reduktion erleidet und so eine gewisse Stromstärke aufnimmt, ein Depolarisator, der ungemein leicht verarmen muss. Auch liessen sich Spuren von Schwermetallen aus der Kathodenfassung ausziehen. Es konnte danach nicht verwundern, dass nach einiger Zeit der Benutzung die Elektrode in ihrer Glaskittung undicht wurde, so dass eine neue aufgeschmolzen werden musste. Es erfolgte dies aus dieser Ursache einmal, infolge mechanischer Beschädigung der Kathode ein zweites Mal, so dass drei Kathoden benutzt wurden. Die immer wieder vorgenommenen Bestimmungen über den Zusammenhang von Stromstärke und Potential bei Abwesenheit von Nitrobenzol in alkoholischer Kalilauge lehrten nun, dass diese Stromtärken sich bei allen drei Kathoden von Versuch zu Versuch um sehr geringe Beträge änderten. Es wurde jedesmal vor dem Nitrobenzolzusatz durch wiederholte Messungen die Stromstärke bestimmt, welche die Kathode in dem später festzuhaltenden Potentialbezirke erheischte, und diese Stromstärke wurde später bei den Berechnungen von dem Gesamtstrome gekürzt, welcher bei Gegenwart von Nitrobenzol im Elektrolyten aufgewandt wurde. Die Angaben der Stromstärke unter II bei den folgenden Zahlenreihen bedeuten den beobachteten Gesamtstrom, ausgedrückt in Amp. $\times 10^{-4}$, der Betrag, welcher davon in Abzug zu bringen ist, wird unter der Rubrik Bemerkungen namhaft gemacht. Die durch diesen Abzug korrigierten Stromstärken dienen dann für die weiteren Rechnungen, z. B. für die Quotienten sub IV in den nachfolgenden Zahlenreihen.

Einen Überblick über die Werte dieser „Nebenströme" giebt die folgende Zusammenstellung. Sie enthält die Daten, welche an sechs

Versuchstagen ermittelt wurden. Zwischen je zwei derselben liegt immer eine Messreihe, nach welcher der Apparat entleert, gereinigt und neu beschickt wurde. Die Elektrode war in allen sechs Versuchstagen dieselbe, und es sind auch alle Messungen mit dieser Elektrode ohne Weglassung angeführt.

Elektrode I. 3·14 qcm, einseitige Fläche.

Versuch	Stromstärke in Amp. × 10^{-4}	Potential	Temp.	Elektrolyt
1.	1	0·6279	18°	80 g $NaOH$
	2	1·2186		100 ccm H_2O
2.	2	0·8462	20°	875 ccm Alkohol.

3. Unter dauernder Rührung mit Wasserstoff wurde die Elektrode zunächst mehrere Stunden lang mit 2×10^{-4} Amp. polarisiert, sie erreichte dabei

	2	1·326	20°	wie oben
	1·5	0·6273		

4. In dem mit Wasserstoff gerührten Elektrolyten wurde die Elektrode zunächst mehrere Stunden zu deutlicher Wasserstoffentwickelung polarisiert:

	1·5	0·8442		„
5.	2·0	0·8142	19°	„

6. Die Kathode wurde zunächst einige Minuten bis zur Wasserstoffentwickelung polarisiert:

	1·8	0·9479		80 g $NaOH$, 200 ccm H_2O, 900 ccm Alkohol.

7. Elektrolyt: 80 g $NaOH$, 100 ccm H_2O, 875 ccm Alkohol, Kathode 3·14 qcm, blankes Platin. Volumen der Kathodenlösung nicht genau bestimmt ca. 100 ccm, Rührung mit Wasserstoff. Potential 0·8273 Volt. Stromstärke in Abwesenheit von Nitrobenzol bei $\begin{matrix} 0{\cdot}6279 \text{ Volt} = 1.10^{-4} \\ 1{\cdot}2186 \;\;,, \;\; = 2.10^{-4} \end{matrix}$ Amp. Temp. 18°.

Dem Elektrolyten wurden zugesetzt ccm Nitrobenzol	Stromstärke	Konzentration des Elektrolyten in g-Mole pro ccm	Quotient: $\frac{\text{Stromdichte}}{\text{Konzentration}}$
I.	II.	III.	IV.
0·15	11·5	$0{\cdot}15 \times 10^{-4}$	$2{\cdot}16 \times 10^5$
0·05	15·0	0·20	2·18
0·05	18·0	0·25	2·13
0·05	20·5	0·30	2·04
0·05	23·2	0·35	1·99
0·05	26·0	0·40	1·96
0·05	28·7	0·45	1·93
0·05	31·25	0·50	1·84
0·05	33·5	0·55	1·86
0·05	35·75	0·60	1·84
0·05	37·8	0·65	1·79
0·05	40·1	0·70	1·76
0·05	42·2	0·75	1·73
0·05	44·0	0·80	1·70

Bemerkungen: a. Die Konzentrationen sub III sind berechnet unter der Annahme, dass das Anfangsvolumen genau 100 ccm betrug.

b. Nach jedem Zusatz von Nitrobenzol ist der Stromverbrauch zunächst höher und sinkt ziemlich rasch. Diejenigen Zahlen, welche wenigstens 1 Minute genau konstant blieben, wurden als gültig genommen.

c. Versuchsdauer $4^3/_4$ Stunden.

d. Für die Berechnung des Quotienten sub IV wurde zunächst von der Stromstärke sub II $1{\cdot}3.10^{-4}$ Amp. gekürzt und der Rest durch das Produkt aus Elektrodenfläche $\times$ Konzentration geteilt.

8. Anordnung wie bei 4. Temp. 20°. Stromstärke in Abwesenheit von Nitrobenzol bei 0·8462 Volt 2.10^{-4} Amp. Zusätze aus chemisch reinem Nitrobenzol. Anfangsvolumen der Kathodenlösung 103 ccm.

Dem Elektrolyten wurden zugesetzt	Stromstärke	Konzentration des Elektrolyten in g-Mole pro ccm	Quotient: Stromdichte / Konzentration
I.	II.	III.	IV.
0·1	16·1	$0{\cdot}097 \times 10^{-4}$	$4{\cdot}6 \times 10^5$
0·1	32·5	0·198	5·0
0·1	51·0	0·291	5·4
0·1	65·5	0·387	5·2
0·1	81·0	0·483	5·2
0·1	92·5	0·579	5·0
0·1	105·0	0·675	4·9
0·1	116·0	0·771	4·7
0·1	129·0	0·866	4·7
0·1	141·0	0·962	4·6

Bemerkungen: a. Das verwendete Nitrobenzol ist aus thiophenfreiem Benzol bereitet und mit aller Vorsicht zur Vermeidung von Dinitrobenzolbildung nitriert, dann innerhalb eines Grades fraktioniert.

b. Siehe Versuch 7. Bemerkung b.

c. Versuchsdauer $2^1/_2$ Stunden.

d. Für die Berechnung von IV. wurden zunächst 2·0 von den Werten sub II gekürzt, im übrigen siehe 7d.

e. Die Konstanz des durchrührenden Wasserstoffstromes wurde durch Zählung der Wasserstoffblasen kontrolliert. Variationen von 160—168 Blasen pro Min.

9. Anordnung wie bei 7. und 8. Die Elektrode wurde zunächst bei Abwesenheit von Nitrobenzol in mit Wasserstoff gerührte alkoholische Kalilauge mehrere Stunden mit erheblichem Strom polarisiert. Bei Erniedrigung der Stromstärke auf $1{\cdot}5 \times 10^{-4}$ Amp. besass sie dann das Potential 0·8442 Volt. Temp. 19°.

Volumen der Kathodenlösung 100 ccm.

I.	II.	III.	IV.
0·12	11·2	$0{\cdot}120 \times 10^{-4}$	$2{\cdot}4 \times 10^5$
0·08	22·0	0·200	3·2
0·1	34·5	0·299	3·5
0·1	47·5	0·398	3·6
0·1	58·0	0·497	3·6

I.	II.	III.	IV.
0·1	70·5	0·596	3·6
0·1	81·3	0·695	3·6
0·15	96·0	0·843	3·6
0·15	114·5	0·990	3·6

Bemerkungen: a. und b. wie bei Versuch 8.
c. Versuchsdauer eine Stunde.
d. Wie bei Versuch 8.
e. 190—220 Wasserstoffblasen pro Sekunde.

Zu den Versuchen 7 bis 9 wird es nützlich sein, wieder anzumerken, dass der Einfluss des elektrolytischen Verbrauchs auf die Nitrobenzolkonzentration nicht wesentlich ist. Im ersten Versuch entspricht der mittleren Stromstärke von $26{\cdot}5 \times 10^{-4}$ Amp. und einer Stromdauer von $4^3/_4$ Stunden ein Nitrobenzolverbrauch von 19 mg, welcher die Schlusskonzentration um 2 % ihres Wertes erniedrigt, den Schlussquotienten unter IV also um $3^1/_2$ Einheiten der letzten Dezimale hebt. Im Versuch 8 ergiebt die gleiche Betrachtung einen fast übereinstimmenden Nitrobenzolverbrauch, und da die Schlusskonzentration höher ist, eine unter 2% bleibende Korrektur derselben. Schliesslich in Versuch 9 wird infolge der kürzeren Beobachtungszeit die Korrektion minimal.

Was den Einfluss des Spannungsgefälles anlangt, welches zwischen der kapillaren Öffnung und der Kathode besteht und sich mit der Stromstärke vermehrt, so macht dies analog den früheren detaillierten Angaben rund 0·06 Volt pro 1 Amp. aus. Für die grösste Steigerung, die von 16·1 auf $141{\cdot}0 \times 10^{-4}$ Amp., beträgt also diese Variation 0·00075 Volt. Um das Kathodenpotential um diesen Betrag, um den es sich — durch die Versuchsanordnung bedingt — gehoben hat, zu senken, würde nach früherer Darlegung die Stromstärke so weit wachsen müssen, dass ihr dekadischer Logarithmus um 0·0172 grösser ist, also von 141·0 auf 146·7. Dadurch wächst der Schlussquotient in Versuch 8 um 4 % seines Eigenwertes. Man erkennt leicht, dass auch diese Korrektur nicht ins Gewicht fällt und die Thatsache bestehen lässt, dass sich die Quotienten sub IV der Konstanz sehr stark nähern.

10. Anordnung wie zuvor, aber Elektrolyt 80 g $NaOH$, 200 ccm H_2O, 900 ccm Alkohol. Volum der Kathodenlösung 100 ccm. In Abwesenheit von Nitrobenzol erforderte die Kathode $1{\cdot}8 \times 10^{-4}$ Amp. für das Potential 0·9479 Volt, bei welchem der folgende Versuch dann durchgeführt wurde:

I.	II.	III.	IV.
0·1	22·0	$0{\cdot}1 \times 10^{-4}$	$6{\cdot}4 \times 10^6$
0·1	44·0	0·2	6·7
0·1	65·5	0·299	6·8

I.	II.	III.	IV.
0·1	86·5	0·398	6·7
0·1	106·0	0·497	6·6
0·1	125·0	0·596	6·6

Bemerkungen: a. Wie bei Versuch 8.

b. Die Nadel des Strommessinstrumentes zeigte bei mehreren dieser Messungen kleine oscillatorischen Schwankungen von etwa einer Einheit um den angeführten Wert. Die Kuppe des Elektrometers schwankt in diesen Fällen ebenfalls um die Nulllage in kleinen Ausschlägen auf- und abwärts. Der angeführte Wert aber erhielt sich als Mittel zwischen diesen kleinen Ausschlägen mehrere Minuten durchaus konstant.

c. Versuchsdauer $1^1/_4$ Stunde.

d. Von den Werten sub II ist 1·8 für die weitere Rechnung zu kürzen.

e. Blasenzahl 160—200 pro Minute.

11. Identische Wiederholung von 10, Temp. 20°.

I.	II.	III.	IV.
0·1	20·5	0·1 $\times 10^{-4}$	6·4 $\times 10^6$
0·1	48·0	0·2	7·4
0·1	71·0	0·299	7·4
0·1	89·0	0·398	6·9
0·1	106·5	0·497	6·7
0·21	168·0	0·705	7·6
0·14	192·0	0·843	7·3
0·15	210·0	0·990	6·8

Bemerkungen: a. und b. wie Versuch 8.

c. Versuchsdauer eine Stunde.

d. Blasenzahl 200—210 pro Minute.

c. wie d. unter 10.

Die Kathode des Apparates erlitt durch eine unvorsichtige Behandlung eine mechanische Beschädigung und wurde deshalb ausgewechselt. Die neue Kathode hatte 3·46 qcm Oberfläche.

12. Elektrolyt 80 g *NaOH*, 875 ccm Alkohol, 100 ccm H_2O wie bei den Versuchen Nr. 1—9. Potential 0·9005, Temp. 18°. Stromstärke in Abwesenheit von Nitrobenzol 7·0 $\times 10^{-4}$ Amp.

I.	II.	III.	IV.
0·1	53	0·1 $\times 10^{-4}$	1·3 $\times 10^6$
0·1	98—108 ⏟ 103	0·2	1·5
0·1	145	0·299	1·5
0·2	240	0·497	1·4
0·1	268—294 ⏟ 281	0·596	1·3
0·4	445	0·990	1·3

Bemerkungen: a. wie zuvor.

b. Die bei Versuch 10 erwähnten Pulsaationen traten hier sehr viel stärker auf. Ihre maximalen Werte sind in den Versuchsdaten angeführt.

c. Versuchsdauer 90 Min.

d. Von den Werten sub II ist 7 zu kürzen.

13. Anordnung wie zuvor. Die Elektrode wurde abgeschmirgelt mit Salpetersäure chemisch und elektrochemisch (als Anode) gereinigt. In der Salpetersäure, welche zur Reinigung gedient hatte, liessen sich Spuren aus dem Schmelzglas stammender Schwermetalle nachweisen. Stromstärke in Abwesenheit von Nitrobenzol 3.8×10^{-4} Amp. für das Potential 0·8522, bei welchem der Versuch ausgeführt wurde.

I.	II.	III.	IV.
0·31	65	0.309×10^{-4}	5.7×10^{5}
0·09	82	0·398	5·7
0·1	96·5	0·497	5·4
0·1	111·5	0·596	5·2
0·1	128·0	0·695	5·2

Bem. a. wie zuvor.

b. Es traten Pulsationen auf, aber schwächer als bei Versuch 12.

c. Versuchsdauer $1^1/_4$ Stunde.

d. Von den Werten sub II ist 3·8 zu kürzen.

e. ca. 200 Gasblasen pro Minute.

14. Die Behandlung der Kathode mit Salpetersäure wurde nachdrücklichst wiederholt. Danach kam sie mit 4×10^{-4} Amp. auf 1·0417 mit 3.5×10^{-4} Amp. auf 0·7436 Volt. Es fanden nun einige Versuche statt, von denen später geredet werden wird, und schliesslich wurde wieder das Verhältnis von Stromstärke zu Konzentration bestimmt, wofür folgende Daten ermittelt wurden. Lösung: 25 g *NaOH*, 40 g H_2O, 265 ccm Alkohol. Kathodenlösung 100 ccm, Rührung mit Wasserstoff, Kathodenfläche 3·46 qcm. In Abwesenheit von Nitrobenzol fordert die Kathode 4.0×10^{-4} Amp. für das Potential 0·9565 Volt 3.5×10^{-4} Amp. für 0·8104 Volt. Potential, bei welchem gemessen wurde, 0·7628 Volt.

I.	II.	III.	IV.
0·21	10	0.21×10^{-4}	9.7×10^{4}
0·20	18·8	0·408	10·8
0·20	28·5	0·606	12·0
0·20	38·5	0·804	12·7
0·20	48·9	1·088	12·1
0·205	60·0	1·200	13·7
0·2	69·0	1·395	13·7
0·21	77·5	1·599	13·4
0·20	87·5	1·792	13·6
0·205	96·5	1·990	13·5
0·205	106·3	2·186	13·6
0·2	117·0	2·377	13·8
0·2	126·5	2·567	13·8
0·2	135·0	2·757	13·8
0·205	143·5	2·950	13·8

Bemerkungen. a. Chemisch reines Nitrobenzol wie zuvor.

b. Keine Pulsationen das Potentials, die Konstanz der Einstellung wird mehrere Minuten lang kontrolliert.

c. Versuchsdauer zwei Stunden.

d. Für die Berechnung des Quotienten sub IV ist zunächst 3·2 von den Stromstärken sub II gekürzt.

15. Neue Kathode. Oberfläche 3·22 qcm. Dieselbe wurde zuvor mit Salpetersäure nachdrücklich gereinigt. Sie polarisierte sich mit 3×10^{-4} Amp. auf 0·7654 mit 4×10^{-4} Amp. auf 0·9353 Volt. Potential, bei dem gemessen wurde, 0·7283 Volt. Temp. 18°.

I.	II.	III.	IV.
0·21	13	$0{\cdot}21 \times 10^{-4}$	15×10^{4}
0·205	24	0·413	16
0·205	34	0·616	16
0·203	48	0·817	17
0·205	61½	1·106	16
0·205	70	1·218	17
0·205	83	1·418	18
0·21	95	1·621	18
0·405	115	2·012	17
0·50	152	2·489	18·6

Bemerkungen. a. und b. wie bei Versuch 14.

c. Für die Berechnung des Quotienten sub IV ist zunächst 2·8 von den Strom stärken sub II gekürzt.

d. Blasenzahl 200—210 pro Minute.

16. Elektrolyt wie zuvor, hergestellt unter Verwendung von absolutem Alkohol statt wie bisher von gew. Alkohol. Bei Abwesenheit von Nitrobenzol forderte die Kathode $2{\cdot}5 \times 10^{-4}$ Amp. für 0·4520 Volt, $3{\cdot}0 \times 10^{-4}$ Amp. für 0·6687 Volt, $4{\cdot}0 \times 10^{-4}$ Amp. für 0·7745 Volt, $5{\cdot}0 \times 10^{-4}$ Amp. für 1·1500 Volt.

I.	II.	III.	IV.
0·23	10	$0{\cdot}229 \times 10^{-4}$	$8{\cdot}6 \times 10^{4}$
0·205	20	0.433	11·7
0·31	38·5	0·739	14·6
0·30	56·5	1·034	15·7
0·305	74·0	1·332	16·4
0·305	91·2	1·628	16·7
0·60	124·0	2·205	16·9

Bemerkungen. a. Chemisch reines Nitrobenzol wie zuvor.

b. Die Ströme blieben 5 Minuten lang konstant.

c. Versuchsdauer 1 Stunde 50 Minuten.

d. Von den Werten sub II. ist zu kürzen 3·7.

Zu diesem Versuche ist anzumerken, dass während desselben das Potential durch Sinken der Spannung des kompensierenden Akkumulators von 0·7432 auf 0·7421 fiel. Aus den Dimensionen des Kapillarfadens, der Leitfähigkeit des Elektrolyten, der Elektrodenoberfläche

berechnet sich ferner für den Unterschied der Stromstärken 10 und 124 ein Potentialunterschied, bewirkt durch den Ohmschen Widerstand zwischen Kapillaröffnung und Kathodenwand, von 0·0006 Volt. Sonach ist das Kathodenpotential bei der letzten Messung effektiv 0·0017 Volt tiefer als bei der ersten. Berechnet man nach $\varepsilon = 0{\cdot}0436 \lg I +$ konst. den Strom, welcher einem um 0·0017 Volt grösseren Potential entspricht, so ergiebt sich derselbe zu $135{\cdot}5 \times 10^{-4}$ Amp., und der Quotient erreicht seinen Schlusswert statt mit 16·9 mit 18·5.

17. Der nächste Versuch wird in seinem Werte durch den Umstand beeinträchtigt, dass die Konstanz und der Wert des Potentials infolge einer Versäumnis bei den Ablesungen nicht sicher ist. Immerhin sei er angeführt.

Lösung wie zuvor. Ohne Nitrobenzol polarisieren $3{\cdot}0 \times 10^{-4}$ Amp. auf 0·70 Volt, $4{\cdot}0 \times 10^{-4}$ Amp. auf 1·32 Volt. Potential 0·9000 (?)

I.	II.	III.	IV.
0·21	60	$0{\cdot}21 \times 10^{-4}$	$8{\cdot}35 \times 10^{5}$
0·215	111	0·423	7·90
0·215	169	0·636	8·07
0·22	232	0·852	8·32
0·21	270	1·059	7·83
0·25	338	1·302	7·98
0·20	375	1·497	7·73
0·48	500	1·970	7·83
0·50	595	2·439	7·54

Bemerkungen: a. Elektrolyt wie zuvor.

b. Keine Pulsationen.

c. Von den Werten sub II. ist 3·5 zu kürzen.

18. Unter sonst gleichen Verhältnissen wie 16. wurde schliesslich ein Versuch bei einem sehr tiefen Potential gemacht.

I.	II.	III.	IV.	unkorr. Potential	Potentiale mit Korr. für Ohmsches Gefälle
0·205	77	$0{\cdot}205 \times 10^{-4}$	$11{\cdot}1 \times 10^{5}$	0·9725	0·9721
0·26	170	0·463	11·1	0·9734	0·9724
0·30	260	0·759	10·4	0·9740	0·9725
0·30	347	1·055	10·2	0·9747	0·9727
0·31	435	1·357	10·2	0·9757	0·9732
0·30	510	1·648	9·5	0·9765	0·9736
0·41	620	2·042	9·15	0·9774	0·9738

Bemerkungen: a. Elektrolyt wie bei 16.

b. Versuchsdauer 45 Minuten.

c. Die bei Versuch 12 beschriebenen Pulsationen treten sehr lebhaft auf. Doch lassen sich, indem ein Beobachter das Elektrometer, der andere das Ampèremeter dauernd beobachtet, sichere Mittel finden.

d. Von den Werten sub II. ist 5 zu kürzen für Berechnung von IV.



In Rücksicht auf die vergleichsweise hohen Stromstärken ist das Potential von Messung zu Messung um einen kleinen Wert geändert. Ersichtlich ist dabei die Korrektur etwas grösser ausgefallen, als sie durch die Dimensionen der Kapillare, die Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Stromstärke allein bedingt wäre. Es rechtfertigt sich dies aus folgender Erwägung. Die Versuchsdauer von $^3/_4$ Stunden bedingt eine Konzentrationsänderung, welche am Schluss ca. $1\,^1/_2\,^0/_0$ ausmacht. Um diese wäre also der Schlussquotient zu vergrössern, wenn das Schlusspotential 0·9738 und nicht 0·9774 wäre. Nun kann man aber offenbar dieser Konzentrationsänderung auch so Rechnung tragen, dass man die unkorrigierte Konzentration als richtig nimmt, aber bei einem etwas tieferen Potential misst. Man erhält dann einen höheren Stromwert, und der Quotient $\frac{\text{Stromdichte}}{\text{Konzentration}}$ fällt ebenso aus, als ob man den kleineren Stromwert durch die kleinere Konzentration teilen würde. Letzteres ist genauer, aber ersteres hat den Vorteil, dass man während der Messung, wo für längere Ausrechnungen die Zeit fehlt, die Kapillarenkorrektion überschlagsweise ermitteln und dann etwas stärker korrigieren kann, als sie erheischt. Nun würde freilich eine Stromänderung um $1\,^1/_2\,^0/_0$ theoretisch das Potential noch nicht um die Differenz 0·9738 — 0·9774 = 0·0036 Volt hinabdrücken. Aber bei so tiefen, Potentialen wie diesen gilt die Formel $\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\log I - \log I_1} = 0{\cdot}0436$ nicht mehr genau, vielmehr giebt dieselbe stets $>$ 0·0436, und somit darf mit genügender Annäherung die gemachte Korrektion als richtig gelten.

Überblickt man nun alle 18 Versuche, so ergiebt sich folgendes. 16 derselben zeigen einen Quotienten, der entweder ganz konstant ist, oder einen kleinen Gang bald im einen, bald im anderen Sinne, bald durch das ganze gemessene Intervall, bald nur rücksichtlich der Anfangswerte erkennen lässt. Einen erheblichen Gang der auf einen unlinearen Zusammenhang eventuell schliessen lassen kann, zeigen von den 18 Versuchen lediglich die beiden Versuche 5 und 6.

Vergleicht man die Quotienten unter einander, so ist zunächst im Auge zu behalten, was über die Funktion $\frac{\varepsilon_{\rm I} - \varepsilon_{\rm II}}{\log.\ \text{Quot.}_{\rm I} - \log.\ \text{Quot.}_{\rm II}}$ früher dargelegt wurde. Sodann sind die Versuche 10 und 11 einerseits, 14—18 andererseits und schliesslich 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13 gesondert abzuhandeln. In diesen drei Reihen ist nämlich jeweils der Elektrolyt ein anderer, wie aus den früheren Angaben hervorgeht. Versuch 10 und 11 sind mit dem gleichen Elektrolyten

bei gleichem Potential ausgeführt und zeigen denselben Quotienten. Über die Versuche 14—18 lässt sich wenig sagen. 18 ist bei einem so tiefen Potential gemessen, dass die Formel $\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\log \text{Quot.}_I - \log \text{Quot.}_{II}}$ unmöglich darauf angewandt werden darf, bei 17 betsteht eine Unsicherheit betreffend des Potentials, und 14, 15, 16 haben bei annähernd gleichen Quotienten einigermassen abweichende Potentiale, was damit zusammenhängen dürfte, dass zwischen 14 und 15 die Kathode gewechselt, zwischen 15 und 16 von gewöhnlichem zu absolutem Alkohol übergegangen und damit der Wassergehalt des Elektrolyten wiederum etwas modifiziert wurde. Die grosse Reihe 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 13 zeigt hingegen eine überraschende Annäherung an die Theorie.

Versuch-No.	Quotient	Potential	$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\log \text{Quot.}_I - \log \text{Quot.}_{II}}$
2	$4{\cdot}5 \times 10^3$	0·7349	0·057
3	$1{\cdot}3 \times 10^4$	0·7612	
4	$1{\cdot}3 \times 10^4$	0·7669	0·048
1	$1{\cdot}4 \times 10^5$	0·8166	0·081
7	1.9×10^5	0·8273	0·061
9	$3{\cdot}6 \times 10^5$	0·8442	
8	$5{\cdot}0 \times 10^5$	0.8462	0·043
13	$5{\cdot}5 \times 10^5$	0·8522	0·12
12	$1{\cdot}4 \times 10^6$	0·9005	

Dass alle Ausweichungen im selben Sinne liegen, dass insbesondere der letzte Wert stark ausweicht, entspricht durchaus der früheren theoretischen Erörterung über den Einfluss der Verarmungserscheinungen.

Es sei noch auf die mehrfach bei den hohen Stromdichten und tiefen Potentialen angemerkte Pulsation des Potentials verwiesen, welche bei höheren Potentialen nicht vorkommt. Diese Erscheinung verstehe ich dahin, dass die Nitrobenzolkonzentration in der Grenzschicht zu schwanken beginnt, wie bei dem raschen Verbrauch durch elektrolytische Reduktion, den die hohe Stromdichte mit sich bringt, erklärlich ist.

Mit Ausnahme von zwei Versuchen, bei denen eine unaufgeklärte Störung vielleicht chemischer Natur aufgetreten ist, weisen sonach alle Messungen auf linearen Zusammenhang von Konzentration und Stromstärke. Mit verschiedenen Apparaten bei wechselnden Potentialen bestimmte Werte passen befriedigend zu einander.

Es soll nun von den Versuchen gehandelt werden, bei denen die Stromstärke variiert, und die damit verbundene Potentialänderung gemessen wurde. Die Konzentration blieb dabei konstant. Mit kleinen Nitrobenzolkonzentrationen liess sich hier natürlich nicht arbeiten, denn die Aufgabe, durch kräftige Rührung des Elektrolyten Verarmungserscheinungen in der Grenzschicht hintanzuhalten, wird um so aussichtsloser, je geringer der Nitrobenzolgehalt des Elektrolyten bei gegebener Stromdichte ist. Mit dem Apparat Fig. 2, 3 liessen sich solche Bestimmungen überhaupt nicht ausführen, weil bei einigermassen erheblichen Strömen die Rührung nicht ausreichte. Deshalb sind alle Versuche mit der Konstruktion Fig. 4 gemacht. Gegenüber den zuvor geschilderten Messungen bestand für die Frage nach dem Zusammenhang von Potential und Stromstärke der Vorteil, dass ein Hinab- und Hinaufgehen mit der Stromstärke ermöglichte, immer wieder die früheren Werte zu kontrollieren, während eine einmal dem Elektrolyten erteilte Nitrobenzolkonzentration natürlich nur vergrössert, aber nicht verkleinert werden kann. Von diesem Vorteil wurde ein ausgiebiger Gebrauch gemacht. Steigert man die Stromstärken weiter und weiter, so kommt man in allen Fällen an einen Punkt, wo die Potentiale rascher als die Logarithmen der Stromstärke sich ändern. Die gerade Linie, welche den Zusammenhang beider Grössen darstellt, krümmt sich dann gegen die Potentialaxe zu. Dieser durch die Verarmung der Kathodengrenzschicht an Nitrobenzol erklärliche, bezw. bedingte Zusammenhang nötigt zu einer Einschränkung des Messbereiches. Er ist auch chemisch wichtig. Die Azobenzolbildung, von der in der folgenden Abhandlung gehandelt wird, beruht in wesentlichen Fällen gerade darauf.

Für die Berechnung der Zahlen ergiebt sich daraus einige Schwierigkeit. Legt man allen Zahlen das gleiche Gewicht bei, so stimmen die Konstanten natürlich schlechter, als wenn man jenen Zahlen minderes Gewicht erteilt, die dort gemessen sind, wo die gerade Linie schon eine Andeutung von Krümmung erfährt. Ich habe aber Bedenken getragen, dies zu berücksichtigen, und eine solidere Basis für die Darstellung der Versuche darin gesehen, alle gemessenen Werte mit gleichem Gewicht zu behandeln, gleich als ob keine Deutung der Abweichungen existierte. Die Konzentrationsänderung des Elektrolyten an Nitrobenzol durch dessen elektrolytischen Verbrauch ist nicht berücksichtigt, da lediglich bei höheren Konzentrationen gearbeitet wurde, die durch diese Ursache nicht nennenswert beeinflusst werden. Alle Versuche fanden bei Zimmertemperatur statt.

1. Elektrolyt: 80 g *NaOH*, 100 ccm H_2O, 875 ccm Alkohol. Davon verwendet 100 ccm + 3·2 ccm Nitrobenzol:

Stromstärke	144	72	36	18	9	$\times 10^{-4}$ Amp.
Potential	0·7614	0·7465	0·7328	0·7189	0·6986	
	0·7615	0·7469	0·7335	0·7201	0·7022	
	0·7614	0·7466	0·7335	0·7204	0·7031	
	0·7611	—	0·7336	—	0·7046	

Die Reihe enthält sämtliche ausgeführten Einzelmessungen ohne Auslassung. Die Reihenfolge anlangend, so wurde zunächst die oberste Reihe von links nach rechts, darauf die zweite von rechts nach links, danach die dritte von links nach rechts und wieder die vierte von rechts nach links gemessen. In der ersten Vertikalreihe wurde zwischen dem zweiten und dritten, in der letzten ebenso zwischen den aufeinanderfolgenden Werten eine kurze Unterbrechung vorgenommen.

Die gemessenen Zahlen führen auf die Mittel:

0·7613	0·7467	0·7334	0·7198	0·7022

In Abwesenheit von Nitrobenzol verlangte die Kathode bei 0·740 Volt 3×10^{-4} Amp. 4×10^{-4} Amp. senkten das Potential bereits auf 1·0 Volt. Analog wurde es durch $2{\cdot}0 \times 10^{-4}$ Amp. ausserordentlich stark gehoben. In dem kleinen Intervall von 0·7613 — 0·7022 ist deshalb zulässig, die Stromstärken sämtlich und den konstanten Wert von drei Einheiten herabzusetzen. Der Einfluss des Spannungsgefälles von der Öffnungsmitte der Kapillare zur Kathodenwand berechnet sich zu 0·06158 Volt pro 1 Amp. Der spezifische Widerstand des Elektrolyten war 67·75 Ohm, die Kapillarendicke 60 μ, der Elektrodendurchmesser 2·05 cm. Sonach verursachen die Ströme:

144	72	36	18	9	$\times 10^{-4}$ Amp.
0·0009	0·0004	0·0002	0·0001	0·0000	Volt Spannungsgefälle

und es folgen die korrigierten Voltwerte:

gef.		ber.	$\Delta\varepsilon$
0·7022	während sich berechnet nach[1])	0·7025	— 0·0003
0·7197	$0{\cdot}04245 \log I + 0{\cdot}6695$	0·7183	— 0·0014
0·7332		0·7325	— 0·0007
0·7463		0·7476	+ 0·0013
0·7604		0·7607	+ 0·0003

Nach diesem Muster ist bei den folgenden Versuchen verfahren, bei denen das Versuchsmaterial kürzer wiedergegeben ist.

---

[1]) Der Ordnung wegen sei bemerkt, dass bei der Berechnung den Reihenmitteln nicht den Einzelzahlen das gleiche Gewicht beigelegt ist. Es kommt dies, wie ein Blick auf die Versuchszahlen lehrt, aber fast ganz auf das Gleiche heraus.



Division der Stromwerte mit 3·5 ergiebt die Stromdichten, welche sonach von 2·6 bis 41 Amp. $\times 10^{-4}$ pro qcm variierten.

2. Elektrolyt 25 g $NaOH$, 40 g H_2O 265 ccm Alkohol. Davon 100 ccm mit 2 ccm Nitrobenzol als Kathodenlösung.

Es wurde zunächst eine Reihe von 26 Messungen angestellt:

Zahl der Einzelmessungen.					
3	5	5	5	5	3
Mittel der Volt.					
0·7190	0·7359	0·7506	0·7659	0·7846	(0·8146)
Volt nach Korr. für Ohmsches Gefälle.					
0·7189	0·7358	0·7503	0·7653	0·7634	(0·8121)
Stromstärke. Amp. $\times 10^{-4}$.					
12·5	25	50	100	200	(400)
Stromstärke nach Kürzung des „Nebenstroms".					
10·5	23	48	98	198	(398)

$\varepsilon = 0{\cdot}6673 + 0{\cdot}04996 \log I$	gef.	$\Delta\varepsilon$
0·7183	0·7189	— 0·0006
0·7353	0·7358	— 0·0005
0·7513	0·7503	+ 0·0010
0·7668	0·7653	+ 0·0015
0·7820	0·7834	— 0·0014
(0·7972)	(0·8121)	(— 0·0149)

Der Schlusswert ist durchweg in Klammern gesetzt. Er verrät deutlich die Tendenz der Kurve, sich gegen die Potentialaxe zu krümmen, wie dies bei der hohen Stromdichte nicht anders zu erwarten ist. 400 $\times 10^{-4}$ Amp. entsprechen bei einer Kathodenfläche von $3^1/_2$ qcm nämlich 0·0114 Amp. pro qcm. Bei der Berechnung ist deshalb dem Wert 0·8121 die Wahrscheinlichkeit Null beigelegt.

Nach Ausführung vorstehender Messungen wurde eine zweite Reihe von 37 Beobachtungen mit denselben Elektrolyten am unveränderten Apparat vorgenommen[1]).

---

[1]) Wenn man beide Reihen ineinander rechnet, so bleiben die $\Delta\varepsilon$ Werte ebenfalls recht klein. Unter der Annahme, dass alle Voltmittel gleich wahrscheinlich sind, findet man:

$$\varepsilon = 0{\cdot}04839 \log I + 0{\cdot}6702:$$

ber.	0·7171	0·7196	0·7316	0·7361	0·7462	0·7515	0·7608	0·7665	0·7753	0·7813
gef.	0·7184	0·7189	0·7315	0·7358	0·7447	0·7503	0·7586	0·7653	0·7749	0·7834
$\Delta\varepsilon$	0·0013	0·0007	0·0001	0·0003	0·0015	0·0012	0·0022	0·0012	0·0004	0·0021

Die etwas umständlichere korrekte Rechnung, welche jedem Voltmittel diejenige Wahrscheinlichkeit beilegt, die ihm nach der Anzahl der Messungen zukommt, denen es entstammt, würde den Multiplikator von log I dem Werte von 0·0436 etwas stärker nähern.

Zahl der Einzelmessungen.				
5	8	8	8	4
Mittel der Volt.				
0·7184	0·7316	0·7449	0·7591	0·7758
Volt, nach Korr. für Ohmsches Gefälle.				
0·7184	0·7315	0·7447	0·7586	0·7749
Stromstärke in Amp.				
11·3	20·6	39·2	76·4	150·8
Stromstärke, korr. für Nebenstrom.				
9·3	18·6	37·2	74·4	148·8

$\varepsilon = 0{\cdot}6732 + 0{\cdot}04590 \log I$	gef. ε	$\Delta\varepsilon$
0·7176	0·7184	— 0·0008
0·7315	0·7315	± 0·0000
0·7453	0·7447	+ 0·0006
0·7591	0·7586	+ 0·0005
0·7729	0·7749	— 0·0020

3. Elektrolyt wie zuvor. 100 ccm desselben mit 2·553 ccm Nitrobenzol versetzt. 27 Einzelbeobachtungen.

Anzahl der Einzelmessungen:						
3	5	5	5	4	3	2
Mittel der Volt:						
0·6898	0·7037	0·7146	0·7257	0·7391	0·7509	0·7580
Volt nach Korrektion für Ohmsches Gefälle:						
0·6897	0·7036	0·7143	0·7252	0·7381	0·7493	0·7560
Stromstärken:						
12·0	21·4	40·1	75·6	152·6	240·0	302·6
Stromstärken nach Korrektion für Nebenstrom:						
9·4	18·8	37·5	72·9	149·8	237	299·6

ber. nach $\varepsilon = 0{\cdot}04062 \log I + 0{\cdot}6505$	gef.	Δ
0·6900	0·6897	+ 0·0003
0·7023	0·7036	— 0·0013
0·7144	0·7142	+ 0·0002
0·7262	0·7252	+ 0·0010
0·7389	0·7371	+ 0·0008
0·7470	0·7493	— 0·0023
(0·7513)	0·7560	(— 0·0047)

Der Schlusswert ist bei der Berechnung der Konstanten nicht berücksichtigt, da sich die Kurve vor ihm bereits zu krümmen beginnt. Die Stromstärke von $302{\cdot}6 \times 10^{-4}$ Amp. ist auch bereits als eine ansehnliche zu bezeichnen. Gemäss der Kathodenfläche von $3^1/_2$ qcm bedeutet sie 0·0082 Amp. pro qcm.

4. Elektrolyt wie zuvor. 100 ccm desselben mit 3·223 ccm Nitrobenzol versetzt. Der Versuch sei einer Besonderheit wegen in extenso gegeben. Die Reihen-

folge der Messungen ist dieselbe wie beim ersten Versuch, wo sie ausführlich beschrieben ist.

Stromstärke unkorr.:							
10	20	40	70	100	150	200	310
Volt unkorr.:							
0·6596	0·6835	0·6971	0·7063	0·7129	0·7210	0·7304	0·7369
0·6625	0·6888	0·7000	0·7095	0·7164	0·7244	0·7346	
—	0·6846	0·6980	0·7086	0·7152	0·7221	0·7369	0·7419
0·6683	0·6867	0·7001	0·7093	0·7163	0·7248	0·7380	
0·6657	0·6865	0·6990	0·7091	0·7155	0·7242	0·7357	0·7435
0·6702	0·6870	0·6994	0·7098	0·7174	0·7250	0·7370	
—	0·6863	0·6987	0·7086	0·7164	0·7253	0·7361	0·7463
0·6722	0·6879	0·7005	0·7104	—	0·7272	0·7401	
Mittel:							
0·6664	0·6863	0·6991	0·7090	0·7157	0·7243	0·7361	0·7422
Grösste Abweichung der Einzelwerte vom Mittel:							
0·0068	0·0028	0·0020	0·0027	0·0029	0·0033	0·0057	0·0053
Mittlere Abweichung der Einzelwerte vom Mittel:							
0·0038	0·0012	0·0009	0·0008	0·0010	0·0013	0·0019	0·0028

Die beigefügte Zusammenstellung der grössten und der mittleren Abweichung, welche die Einzelbestimmungen gegen das Mittel aufweisen, lehrt, dass die zu 10 und 310 gehörigen Voltwerte wesentlich unsicherer sind, als die der sechs Mittelreihen. Es ist deshalb die Berechnung in zweierlei Weise durchgeführt, einmal, indem alle Mittel als gleich wahrscheinlich betrachtet sind (A), andererseits, indem für die Ermittelung der Konstanten nur die sechs Mittel der mittleren Vertikalreihen benutzt sind (B). Die Werte bedürfen vor der Berechnung noch zweierlei Korrektur. Die Stromwerte sind um die „Nebenströme", die Voltmittel um das Ohmsche Gefälle von der kapillaren Öffnung zur Kathodenwand zu verkleinern.

Korr. Stromstärke:							
8·2	18·1	38·0	68·0	97·9	147·8	247·7	307·6
Korr. Voltmittel:							
0·6663	0·6862	0·6988	0·7085	0·7150	0·7233	0·7344	0·7401

A	B		A	B
$0.6268 + 0.04503 \log I$	$0.6321 + 0.04217 \log I$	gef.	Δ_t	Δ_t
0·6679	(0·6706)	0·6663	+ 0·0016	(+ 0·0043)
0·6834	0·6851	0·6862	— 0·0028	— 0·0012
0·6979	0·6987	0·6988	— 0·0009	— 0·0001
0·7093	0·7094	0·7085	+ 0·0012	+ 0·0009
0·7164	0·7160	0·7150	+ 0·0014	+ 0·0010
0·7245	0·7236	0·7233	+ 0·0012	+ 0·0003
0·7346	0·7331	0·7344	+ 0·0002	— 0·0013
0·7388	(0·7370)	0·7401	— 0·0013	(— 0·0031)

Die Werte der Konstanten 0·04217 und 0·04503 liegen gerade gleichmässig weit ab auf beiden Seiten des theoretischen Wertes 0·0436. Man erkennt ohne weiteres, dass die Berechnungsweise, welche gleiche Wahrscheinlichkeit aller Einzelmessungen, statt aller Mittel zu Grunde legt, einen Wert zwischen *A* und *B* liefern muss, bei welchem das zweite Glied einen Faktor aufweist, der von dem theoretischen Werte 0·0436 ungemein nahe kommt.

5. Elektrolyt wie zuvor. 100 ccm davon versetzt mit 2·255 ccm Nitrobenzol. In Summa 19 Einzelmessungen.

Anzahl der Einzelmessungen:					
2	4	4	4	4	1
Mittel der Volt:					
0·7476	0·7423	0·7357	0·7286	0·7193	0·7047
Volt nach Korrektion für Ohmsches Gefälle:					
0·7468	0·7416	0·7351	0·7282	0·7190	0·7046
Stromstärken:					
150	125	100	75	50	25
Stromstärken nach Korrektion für Nebenstrom:					
146	121	96	71	46	21

Danach berechnet sich:

$\varepsilon = 0{\cdot}6343 + 0{\cdot}05119 \log I$	gef.	Δ_e
0·7020	0·7046	— 0·0026
0·7194	0·7190	+ 0·0004
0·7291	0·7282	+ 0·0009
0·7358	0·7351	+ 0·0007
0·7409	0·7416	+ 0·0007
0·7454	0·7468	— 0·0014

Aus vorstehenden Daten ergiebt sich folgender Überblick:

A sind die berechneten Konstanten,
B die Anzahl der Einzelmessungen, aus denen der *A*-Wert abgeleitet ist,
C das Intervall, für welches die *A*-Werte berechnet wurden,
D der grösste Fehler der berechneten Zahlen gegen die beobachteten Voltmittel in Prozenten des Spannungsintervalls *C*,
E die Konzentration an Nitrobenzol in g-Molen pro ccm,
F die Stromdichtegrenzen, zwischen denen die Formel *A* mit den Abweichungen *D* bestätigt gefunden wurde in Amp. $\times 10^{-4}$/qcm.
G Versuchsnummer.

Die Annäherung, welche die unter *A* verzeichneten Werte rücksichtlich des ersten Gliedes an den Betrag 0·0436 log *I* zeigen, ist, wie ich glaube, eine sehr befriedigende, wenn man berücksichtigt, dass sehr geringe Verschiedenheiten der Messergebnisse ausreichen, um bei der

Berechnung mit kleinsten Quadraten die Konstante vor log I merklich zu ändern.

A.	B.	C.	D.	E	F.	G.
$0.04062 \log I + 0.6505$	25	0·6897—0·7493 (0·0596)	3·9%	0.25×10^{-3} (80 g $NaOH$ 100 g H_2O 875 ccm Alkohol)	2·7 bis 68	3
$0.04245 \log I + 0.6695$	17	0·7022—0·7607 (0·0585)	2·4%	0.31×10^{-3} (25 g $NaOH$ 40 g H_2O 265 ccm Alkohol)	2·6 bis 39	1
$0.04217 \log I + 0.6321$ $0.04503 \log I + 0.6268$	57	0·6663—0·7401 (0·0738)	3·8%	0.31×10^{-3} (Lösung wie bei 1)	2·4 bis 112	4
$0.04590 \log I + 0.6732$	37	0·7184—0·7749 (0·0565)	3·5%	0.20×10^{-3} (Lösung wie bei 4)	3 bis 60	2 b
$0.04996 \log I + 0.6673$	26	0·7834—0·7189 (0·0645)	2·3%	0.20×10^{-3} (Lösung wie bei 2 b)	3 bis 60	2 a
$0.05119 \log I + 0.6343$	19	0·7468—0·7046 (0·0422)	6·1%	0.22×10^{-3} (Lösung wie bei 2 a)	6 bis 42	5

Man kann zusammenfassend sagen, dass in einem Stromdichteintervall von 2·4 bis 112 Amp. pro Quadratmeter die Polarisation in Gegenwart von Nitrobenzol der Theorie folgt, wenn die Nitrobenzolkonzentration $^1/_5$ bis $^1/_3$ Mol im Liter beträgt.

Bei Stromdichten, die 100 Amp. pro Quadratmeter merklich überschreiten, treten Verarmungserscheinungen auf, welche durch kräftige Rührung nicht mehr genügend beseitigt werden.

Schliesslich möchte ich betonen, dass diese Messungen einen Einwand ausschliessen, der mir anfangs viel Bedenken gemacht hat. Nach Helmholtz-Root[1]) ist Platin bekanntlich ein Diffusionsgebiet für Wasserstoff. Der Umstand, dass man um so bessere Annäherung an den Faktor 0·0436 findet, eine je grössere Anzahl hin und her laufender Einzelmessungen man anstellt, dünkt mir ein zwingender Beleg, dass in jener Thatsache zwar eine Quelle kleinerer Abweichungen, aber keine grundsätzliche Störung der hier erläuterten Zusammenhänge liegt.

Was nun schliesslich die Beziehung von Konzentration zu Potential anlangt, so gilt für diese nach der Theorie:

[1]) Pogg. Ann. (Ergänzungsband) **9**, (159). 416 (1878). — Vergl. auch Crova, Fortschritte der Physik (20), 480 (1864).

$$\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log \frac{1}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

Dieser Zusammenhang ist nicht so gut messend zu verfolgen, weil die Konzentrationen nur vergrössert, nicht aber danach wieder verkleinert werden können. Die Genauigkeit aber wird durch Hin- und Hermessen grösser. Einen hierher gehörigen Versuch habe ich bereits S. 223 beschrieben. Sechs weitere Versuche, die mit der Apparatur Figur 4 ausgeführt sind, folgen nachstehend.

1. Elektrolyt 80 g $NaOH$, 100 g H_2O, 875 ccm Alkohol.
Stromstärke: 40×10^{-4} Amp. Versuchsdauer: eine Stunde.

Zusätze in ccm Nitrobenzol:									
0·1	0·1	0·2	0·4	0·4	0·4	0·4	0·4	0·4	0·4
Potentiale;									
0·9568 } 0·9801	0·8678 } 0·8655	0·8155	0·7848	0·7719	0·7632	0·7581	0·7530	0·7482	0·7449
$\log \frac{10}{C_{NO_2}}$ [1]:									
2·000	1·700	1·400	1·100	0·926	0·803	0·708	0·629	0·561	0·508

Bei den drei ersten Messungen war die Stromstärke in Rücksicht auf die Nitrobenzolkonzentration sichtlich zu hoch. Bei der ersten Messung fiel das Potential während der Beobachtung von 0·9568 auf 0·9801 langsam hinab, bei der zweiten war dieses Abfallen nur noch gering, aber auch die dritte, bei welcher das Potential sich gut einstellte, ist noch offenbar getrübt durch Verarmung an Nitrobenzol in der Grenzschicht, während die vierte bis zehnte logarithmischen Gang aufweisen.

Näherung: $0{\cdot}7115 + 0{\cdot}066 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$:								
—		0·8039	0·7841	0·7726	0·7645	0·7582	0·7530	0·7485	0·7450
Gefunden:								
—	—	0·8155	0·7848	0·7719	0·7632	0·7581	0·7530	0·7482	0·7449
Δ		−0·0116	−0·0007	+0·0007	+0·0013	+0·0001	±0·0000	+0·0003	+0·0001

Eine Wiederholung ergab bei gleicher Stromstärke:

2. Versuchsdauer: eine Stunde.

Zusätze an Nitrobenzol:							
0·2	0·2	0·2	0·2	0·4	0·4	0·8	0·8
Potentiale:							
0·8646	0·8069	0·7853	0·7733	0·7618	0·7540	0·7450	0·7372
Näherung: $0{\cdot}7069 + 0{\cdot}0597 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$:							
0·8083	0·7905	0·7800	0·7726	0·7622	0·7548	0·7444	0·7372
—	—	− 0·0053	− 0·0007	+ 0·0004	+ 0·0008	− 0·0006	± 0·0000

[1] Hier und im folgenden bei den Versuchen in alkalischer Lösung ist über die Konzentration als willkürlicher Zähler 10 gesetzt, wodurch diese in g-Mol pro ccm $\times 10^4$ ausgedrückt bequeme Zahlen giebt.

Die beiden Versuche haben als gemeinsame Eigentümlichkeit abnorm hohe Konstanten. Die Werte $0{\cdot}0597 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$ und gar $0{\cdot}066 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$ sind bei keinem anderen Versuch wieder beobachtet worden. Ob bei diesen Versuchen, welche, beiläufig bemerkt, die ersten Potentialmessreihen mit dem Apparat Fig. 4 waren, ein Fehler untergelaufen ist, hat sich nachträglich nicht mehr erkennen lassen. Recht möglich ist auch, dass ein chemischer Grund mit hineinspielt. Es ist nämlich auf eine Erscheinung hinzuweisen, welche bisher nicht beobachtet worden ist. Wenn man aus thiophenfreiem Benzol bereitetes Nitrobenzol mit einer Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol mischt oder überschichtet, so tritt eine grünblaue, bei längerer Wirkung und vorsichtigem Erwärmen marineblaue Färbung auf. Erhitzt man die Lösung stärker, so macht die blaue Farbe bald einer braunroten Platz, während sich die von Klinger[1]), sowie Schmidt und Schultz[2]) geschilderten noch nicht genügend aufgeklärten Natronsalze neben Soda und einigem Carbylamin bilden. Die blaue Färbung rührt nicht von Nitrosobenzol her. Von dem Unterschied der Färbung zu geschweigen (blau statt grün) wurde aus der blauen Lösung bei wechselnden Arbeitsbedingungen durch Reaktion mit Hydroxylamin und Naphtol der charakteristische Azofarbstoff nicht erhalten, der unter analogen Bedingungen aus Nitrosobenzol leicht entstand. Die blaue Substanz zu fassen, bot sich bislang kein Weg. Beim Ansäuern entfärbt sie sich, und man hat wieder Nitrobenzol in Händen. In überschüssiges Nitrobenzol, ebenso wie in Äther lässt sich die blaue Substanz hineinschütteln und ist darin einige Zeit haltbar. Ein Produkt vollständiger Umsetzung des Nitrobenzols in einen wesentlich verschiedenen Körper liegt nach allem kaum[3]) vor, wohl aber ist möglich, dass ein labiles Additionsprodukt von Nitrobenzol und Natriumäthylat besteht. Die Erscheinung ist nun nicht an die absolut-alkoholische Lösung geknüpft. Die Färbung tritt um so schwerer ein, je wasserhaltiger die Lösung des alkoholischen Alkalis ist, aber sie ist bei den Konzentrationen des Elektrolyten, die hier ange-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 186.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **207**, 328.

[3]) Eine während des Druckes erscheinende Mitteilung von Wohl (Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3487) enthält einen Hinweis auf die Existenzmöglichkeit einer Nitrobenzol-Ätznatronverbindung. Die Vermittlung, welche durch die in verdünntem Zustand grünliche Färbung der Substanz gegeben war, dass Nitrosophenolsalz vorliegen möchte (vergl. auch Farmer und Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3106) hat sich nicht verifizieren lassen. Der Gegenstand verlangt noch weiteres Studium.

wandt wurden, noch nicht ganz verschwunden, und das Auftreten einer grünlichen Färbung findet sich in meinem Journal bei Versuch 1 besonders verzeichnet „Lösung bei Versuchsschluss ganz grün", bei Versuch 2 ebenso „Lösung bei Versuchsschluss grün", während bei den im folgenden beschriebenen Messreihen die Färbung höchstens als schwach grünlich beobachtet wurde. Ich halte für möglich, dass die Abweichungen, welche von der Funktion $\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$ — konst. beobachtet werden, da, wo sie erheblicher sind, von einer durch diese grünliche Färbung gekennzeichneten Beeinflussung der Nitrobenzolkonzentration durch das Lösungsmittel herrühren, welche der Regel nach sehr klein ist, gelegentlich aber, durch kleine Nebenumstände begünstigt, sich bemerkbar macht.

Bei dem folgenden dritten Versuch, bei welchem von der etwas abweichenden Zusammensetzung der Lösung abgesehen alles gleichartig war, wurde nur eine schwachgrünliche Färbung bei Versuchsschluss beobachtet, und die Konstanten der Näherungsformel zeigen viel befriedigendere Werte.

3. Elektrolyt 25 g $NaOH$, 40 g H_2O, 265 ccm Alkohol.
Stromstärke: 40×10^{-4} Amp. Versuchsdauer: 1 Stunde 8 Minuten.

Zusätze	0·206	0·206	0·414	0·797	1·592
$\log \frac{10}{C_{NO_2}}$	1·687	1·387	1·087	0·797	0·507
Gefunden	0·7643	0·7405	0·7224	0·7083	0·6923
Näherung $= 0{\cdot}0535 \log \frac{10}{C_{NO_2}} + 0{\cdot}6650$:	0·7553	0·7402	0·7232	0·7078	0·6923
Δ	+ 0·0090	— 0·0003	+ 0·0008	— 0·0005	± 0·0000

Dieser Versuch wurde wiederholt.

4. Elektrolyt: derselbe. Versuchsdauer: 1 Stunde 20 Minuten.
Stromstärke 40×10^{-4} Amp. Temp. 20°.

Zusätze	0·206	0·203	0·404	0·404	0·396	0·797	1·592
$\log \frac{10}{C_{NO_2}}$	48·64	24·55	12·40	8·317	6·300	4·249	3·218
$\log \frac{10}{C_{NO_2}}$	1·687	1·390	1·093	0·920	0·799	0·628	0·508
Gefunden	0·7629	0·7419	0·7252	0·7150	0·7104	0·7019	0·6957
Näherung $0{\cdot}6694 + 0{\cdot}0512 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$:	0·7558	0·7406	0·7254	0·7165	0·7103	0·7016	0·6954
Δ	— 0·071	— 0·0013	+ 0·0002	+ 0·0015	— 0·0001	— 0·0003	— 0·0003

Diese Versuche lehren, dass die Stromstärke von 40×10^{-4} Amp. die Kathode, welche rund $3^1/_2$ qcm mass, bei der niedrigsten der benutzten Konzentrationen abnorm tief polarisierte, was hier wie früher durch Nitrobenzolverarmung in der Grenzschicht zu deuten sein dürfte. Die Stromstärke wurde deshalb bei den beiden folgenden Versuchen kleiner gewählt.

5. Elektrolyt wie zuvor. Versuchsdauer 1 Stunde 7 Minuten. Stromstärke 30×10^{-4} Amp. Temperatur 20°.

Zusätze	0·201	0·201	0·206	0·396	0·499	0·678	0·812	0·802
$\log \frac{10}{C_{NO_2}}$	1·698	1·397	1·219	1·003	0·829	0·670	0·537	0·437
Gef.	0·7874	0·7598	0·7483	0·7351	0·7259	0·7179	0·7140	0·7091
Näherung: $0·6870 + 0·0485 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$ [1]:	0·7693	0·7548	0·7461	0·7356	0·7272	0·7195	0·7130	0·7082
Δ	—	+0·0050	+0·0022	−0·0005	−0·0013	−0·0016	+0·0010	+0·0009

6. Elektrolyt wie zuvor. Versuchsdauer $^3/_4$ Std. Stromstärke 20×10^{-4} Amp. Temperatur 21°.

Zusätze	0·206	0·201	0·396	0·797	1·593
$\log \frac{10}{C_{NO_2}}$	1·687	1·392	1·099	0·803	0·509
Gef.	0·7516	0·7428	0·7287	0·7137	0·6997
Ber. nach $0·6777 + 0·04531 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$ [2]:	0·7541	0·7408	0·7275	0·7141	0·7008
Δ	+ 0·0025	— 0·0020	— 0·0013	+ 0·0004	+ 0·0011

Zu diesen Versuchen ist anzumerken, dass die Korrektion für das Ohmsche Gefälle zwischen Kathodenwand und Öffnungsmitte der Kapillare herausfällt, da die Stromstärke und damit dieses Gefälle während jeder Messreihe konstant sind. Die Korrektion für „Nebenstrom" ist vernachlässigt. Bei der Kleinheit des untersuchten Potentialintervalls sind die Nebenstromwerte an dessen oberer wie unterer Grenze fast dieselben, und indem man den Nebenstrom als ganz konstant betrach-

[1] Graphische Aufzeichnung lehrt, dass man den Wert $0·0485 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$ bis auf $0·050 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$ erhöhen kann, ohne dass die Zahlen, welche etwas unregelmässig liegen, wesentlich weiter ausweichen.

[2] Wollte man den Wert 0·7516 als durch Nitrobenzolverarmung getrübt ansehen, so ergiebt $0·6745 — 0·04909 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$ für die anderen Zahlen vortreffliche Übereinstimmung.

tet, macht man an den Grenzen einen noch nicht 1% betragenden Fehler in der Bestimmung von $\frac{10}{C_{NO_2}}$, der somit im Logarithmus dieser Grösse ganz herausfällt[1]). Eine Ausdehnung des Messbereiches liess sich nicht wohl vornehmen. Wesentlich höhere Potentiale würden sehr viel nitrobenzolreichere Elektrolyte verlangen, was durch die begrenzte Löslichkeit unmöglich gemacht wird. Tiefere Potentiale aber bringen Verarmung an Nitrobenzol und deshalb anormalen Gang der Werte, wenn man nicht zu sehr kleinen Stromdichten greift. Diese aber bringen wieder Unsicherheit mit sich, weil die Stromstärken, welche die Kathode in Abwesenheit von Nitrobenzol verlangt, dann stark in den Vordergrund treten. Nun ist nicht zu verkennen, dass in den angeführten sechs Versuchen, auch wenn man von den beiden ersten absieht, die marquant einen störenden Einfluss verraten, eine deutliche Abweichung von dem Faktor 0·0436, und zwar durchweg nach oben hin sich bemerkbar macht. Dass diese nur auf eine untergeordnete Störung zurückgeht, dürfte aber dadurch belegt werden, dass an platiniertem Platin und in saurer Lösung ausgeführte Versuche stimmende Werte geben.

Versuche mit platiniertem Platin.

Zu diesen Versuchen diente die Versuchsanordnung Fig. 5. Die Kathode bestand aus einem Platinblech von 2·546 ccm einseitiger Fläche und war nach Lummer-Kurlbaum platiniert. Als Elektrolyt diente eine Lösung von 80 g $NaOH$, 100 g H_2O, 700 g Alkohol. Das Volumen der Kathodenlösung war nahezu 100 ccm (Wasserstoffrührung, Zimmertemperatur).

1. Im stromlosen Zustand zeigte die platinierte, mit Wasserstoff beladene Kathode — 1·15 Volt. Zusatz von 0·1 ccm Nitrobenzol hob das Potential rasch auf — 0·7726 Volt, und es stieg danach noch sehr langsam weiter. Diese Nitrobenzolkonzentration war sichtlich nicht zureichend das Elektrodenpotential prompt zu bestimmen. Es schwankte bei Variationen der Warserstoffgeschwindigkeit erheblich und wurde durch $0{\cdot}5 \times 10^{-4}$ Amp. nicht konstant fixiert. Vom Zusatz eines weiteren $^1/_{10}$ ccm Nitrobenzols ab wurden bei dieser Stromstärke positivere und konstant sich einstellende Zahlen für die Potentiale erhalten, welche folgende Beziehung zu den Konzentrationen aufwiesen.

---

[1]) Von dem Einfluss der Verminderung der Nitrobenzolkonzentration durch elektrolytischen Verbrauch zu handeln, erübrigt sich, nachdem früher bereits die Unwesentlichkeit dieser Grösse genugsam erläutert worden ist.



	Zusätze ccm Nitrobenzol:						
	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·2
$\log \frac{10}{C_{NO_2}}$	—	1·699	1·522	1·398	1·301	1·222	1·097
Gef.	—	0·7365	0·7302	0·7235	0·7206	0·7165	0·7127
	Näherung: $0{\cdot}6660 + 0{\cdot}04171 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$:						
	—	0·7369	0·7302	0·7244	0·7203	0·7170	0·7118
Δ	—	— 0·0004	± 0·0000	+ 0·0009	+ 0·0003	— 0·0005	— 0·0009

2. Anordnung wie zuvor. Die Kathode wurde vor Versuchsbeginn mehrere Stunden auf — 1·16 Volt polarisiert. Das Potential wurde bei der konstanten Stromstärke von 3×10^{-4} Amp. studiert. Schon der erste Zusatz von 0·12 ccm Nitrobenzol erlaubte diesmal eine Messung. Freilich bedurfte es einer halben Stunde, ehe der Anfangswert von 0·7728 aufsteigend bei 0,7621 Volt konstant wurde. Der zweite Zusatz von 0·12 ccm hingegen führte sofort auf das Potential 0·7473, das binnen einer Viertelstunde nur mehr auf 0·7463 sich änderte, und die weiteren Zusätze erwiesen sich tadellos prompt bestimmend für das Potential.

	Zusätze:							
	0·12	0·12	0·12	0·12	0·24	0·24	0·24	0·24
	$\log \frac{10}{C_{NO_2}}$:							
	1·921	1·620	1·444	1·321	1·146	1·022	0·926	0·848
	Gefunden:							
	0·7621	0·7463	0·7383	0·7319	0·7240	0·7194	0·7156	0·7113
	$\varepsilon = 0{\cdot}04616 + 0{\cdot}6721 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$:							
	0·7608	0·7469	0·7387	0·7330	0·7248	0·7193	0·7148	0·7113
Δ	—0·0013	+ 0·0006	+ 0·0004	+ 0·0011	+ 0·0008	— 0·0001	— 0·0008	— 0·0000

3. Schliesslich wurde in analoger Weise bei der Stromstärke, 5×10^{-4} Amp. gearbeitet. Hier konnte nun nach Zusatz von 0,1 ccm Nitrobenzol ein brauchbarer Potentialwert nicht erhalten werden. Angesichts der hohen Stromstärke ist voll erklärlich, dass vielmehr ein erheblich zu negatives Potential gefunden wurde.

Zusatz	0·1	0·1	0·2	0·4	0·8	1·6
$\log \frac{10}{C_{NO_2}}$	2·000	1·700	1·400	1·100	0·803	0·508
Volt gef.	0·7573	0·7368	0·7236	0·7125	0·7016	0·6890
	Näherung: $0{\cdot}6674 + 0{\cdot}041 \log \frac{10}{C_{NO_2}}$:					
	0·7494	0·7371	0·7248	0·7125	0·7004	0·6882
Δ	— 0·0079	+ 0·0003	+ 0·0012	± 0·0000	— 0·0012	— 0·0008

Die Konstanten nähern sich in allen drei Formeln sehr befriedigend dem theoretischen Wert.

Die Messungen mit platiniertem Platin sind vorderhand nicht weitergeführt worden. Die Untersuchung der Funktionen $\frac{I}{C_{NO_2}}$ und $\varepsilon = k \log I$ — konst. begegnet nämlich, wie informatorische Versuche lehrten, einigen Schwierigkeiten. Dieselben lassen sich am besten dahin zusammenfassen, dass die Elektrode bei Veränderungen der Stromstärke, das heisst Änderungen des sekundlichen Nitrobenzolumsatzes, nicht so rasch und sicher in ihrem Potential folgt als blankes Platin. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass kleine Nitrobenzolkonzentrationen die mit ansehnlichen Stromstärken zusammentreffen, das Potential weniger beeinflussen, als nach Analogie des blanken Platins zu erwarten war. Auch leuchtet ein, dass die Herstellung der Konzentrationsgleichheit zwischen Grenzschicht und Flüssigkeitsmasse, welche durch den rührenden Gasstrom angestrebt wird, durch die rauhe Platinmohroberfläche erschwert ist. Aber diese Schwierigkeiten würden vielleicht nicht den Ausschlag gegeben haben, wenn nicht ein chemisches Bedenken von genauerem Eindringen abgeschreckt hätte. Es erschien nämlich zweifelhaft, ob nicht eine Einwirkung des elementaren Wasserstoffs auch bei Behebung aller physikalischen Störungen eine Trübung der Beziehungen $\frac{I}{C_{NO_2}}$ und $\varepsilon = k \log I +$ konst. zur Folge haben würde. An blankem Platin wirkt elementarer Wasserstoff nicht merklich auf alkoholisch-alkalische Nitrobenzollösung. An Platinmohr liegt dies anders. Die mit Wasserstoff beladene Elektrode, welche mit gasförmigem Wasserstoff einerseits, mit Wasserstoffionen der Lösung andererseits im Gleichgewicht ist, wird durch das Nitrobenzol um mehrere Zehntel Volt im Potential gehoben und dadurch befähigt, elementaren Wasserstoff ständig aufzunehmen, der wiederum ständig an das Nitrobenzol abgegeben wird. An blankem Platin ist dieser Vorgang quantitativ von verschwindendem Umfang, an platiniertem kann er, nach Analogie der Gaselemente zu schliessen, aber durchaus greifbaren Umfang gewinnen.

Eine Ermittelung dieser zusätzlichen Wirkung elementaren Wasserstoffs auf unabhängigem Wege wurde versucht, indem Platinmohr mit Nitrobenzol im alkoholischen Kali durch Wasserstoff durchgerührt wurde. In der That ergab sich deutliche Wirkung. Bei Anwendung von 1 g Platinmohr, 2 ccm Nitrobenzol, 50 ccm alkoholischen Alkalis (aus 80 g $NaOH$, 100 g H_2O und 875 ccm Alkohol) konnte nach dreistündigem Durchwirbeln mit Wasserstoff 0·2 g Azooxybenzol isoliert werden. Aber

es stellte sich alsbald heraus, dass auch die Einwirkung des alkoholischen Alkalis auf Nitrobenzol in Abwesenheit von Wasserstoff katalytische Beschleunigung durch Platinmohr erfährt, und es konnte beobachtet werden, dass bei Parallelversuchen mit und ohne Platinmohr 1 ccm Nitrobenzol in 50 ccm obiger alkoholischer Alkalilauge während dreier Tage bei öfterem Durchschütteln wesentlich unverändert blieb, während er in Gegenwart von 1 g Platinmohr völlig umgesetzt wurde. Die genauere Untersuchung dieses Umsatzes gehört nicht an diese Stelle. Soviel aber leuchtet ein, dass es danach übel angeht, den Anteil, der dem Lösungsmittel zukommt, von dem des elementaren Wasserstoffs quantitativ zu scheiden. Nun ist der Einfluss des elementaren Wasserstoffs zwar jedenfalls nicht gross, aber es erschien unzweckmässig, eine vermehrte Mühe gerade auf einen Fall zu wenden, der die Möglichkeit besonderer Komplikationen einschliesst. Wenn diese Komplikationen bei der Funktion $\varepsilon = k \log \frac{1}{C_{NO_2}}$ — konst. sich nicht fühlbar machen, so ist damit nicht ausgeschlossen, dass sie bei $\frac{I}{C_{NO_2}}$ und $\varepsilon = k \log I$ — konst. hervortreten. Denn setzen wir allgemein den Wasserstoffeinfluss als Funktion des Potentials, so wird:

$$\frac{d C_{NO_2}}{dt} = k\, I + f(\varepsilon) = k'\, C_{NO_2} . C_H^{2/3},$$

und wir erhalten für konstantes Potential:

$$\frac{I + f(\varepsilon)}{C_{NO_2}} = \text{konst.}$$

und für konstante Konzentration:

$$\varepsilon = K ln \,[I + f(\varepsilon)] - \text{konst.}$$

Bei starken Änderungen von I wird der Einfluss von $f(\varepsilon)$ dann leicht fühlbar werden, und zwar besonders bei kleinen Anfangsströmen und hohen Potentialen. Für die Funktion $\varepsilon = K ln\, [I + f(\varepsilon)]$ — konst. wird noch hinzukommen, dass $f(\varepsilon)$ bei kleinen I-Werten grösser als bei erheblichen I-Werten ist, weil letztere ein tieferes Potential herbeiführen. Für die Funktion $\varepsilon = k \log \frac{1}{C_{NO_2}}$ hingegen fällt diese mögliche Störung fast ganz weg, wenn man das Potentialintervall vorsichtig beschränkt, und $f(\varepsilon)$ wird um so weniger fühlbar, als es mit wachsender Konzentration zunimmt. Hier ist also die mögliche Abweichung von gleicher Bedeutung, als ob bei den hohen Konzentrationen des Nitrobenzols ein geringer Fehler gemacht wird, indem diese etwas zu niedrig angegeben werden. Ein solcher Fehler wird aber, wie man sich rechnerisch leicht überzeugt, ungemein wenig auf das Resultat wirken.

Versuche mit saurer Nitrobenzollösung und blanker Platinkathode.

In die Reihe der Messungen, welche der Funktion:

$$\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log \frac{10}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

gewidmet wurden, gehören schliesslich noch einige Daten, welche während der ersten Monate dieser Untersuchung mit dem Apparat Fig. 2, 3, aber unter Benutzung saurer Nitrobenzollösung gefunden wurden. Der Elektrolyt bestand im Kathodenraume aus 50 g H_2SO_4, 50 g H_2O, 350 g Alkohol. Die Kathode war von blankem Platin (110 qcm), und die Anordnung im übrigen die nämliche, wie früher bei den Versuchen mit diesem Apparat ausführlich erläutert. Drei Messreihen wurden ausgeführt sämtlich mit 100×10^{-4} Amp.

Temp. 15·5°

a. Zusatz ccm Nitrobenzol:

	0·1	0·1	0·2	0·4	0·8	1·6	3·2
Konz. $10^{-4} \times$	0·0624	0·125	0·250	0·498	0·990	1·961	3·846
$\log \frac{100}{110 . C_{NO_2}}$	3·1634	2·8617	2·5607	2·2614	1·9630	1·6661	1·3736
gef. Volt	0·4392	0·4239	0·4157	0·4035	0·3917	0·3804	0·3701

Näherung $0{\cdot}03927 \log \frac{100}{110 . C_{NO_2}} + 0{\cdot}3146.$

	0·4388	0·4270	0·4152	0·4034	0·3917	0·3798	0·3685
Δ	—0·0004	+0·0031	—0·0005	—0·0001	0·0000	—0·0006	—0·0016

Temp. 17·5°

b. Zusätze in ccm Nitrobenzol:

	0·1	0·1	0·2	0·4	0·8
Konz. $10^{-4} \times$	0·0624	0·125	0·250	0·498	0·990
$\log \frac{100}{110 . C_{NO_2}}$	3·1634	2·8617	2·5607	2·2614	1·9630
gef. Volt	0·4483	0·4332	0·4161	0·3988	0·3867

Näherung $0{\cdot}05331 \log \frac{100}{110 . C_{NO_2}} + 0{\cdot}2800:$

	0·4486	0·4325	0·4165	0·4006	0·3846
Δ	+ 0·0003	— 0·0007	+ 0·0004	+ 0·0018	— 0·0021

Temp. 17·5°

c. Zusätze in ccm Nitrobenzol:

	0·1	0·1	0·2	0·4	0·8
Konz. $10^{-4} \times$	0·0624	0·125	0·250	0·498	0·990
$\log \frac{100}{110 . C_{NO_2}}$	3·1634	2·8617	2·5607	2·2614	1·9630
gef. Volt	—	0·4354	0·4211	0·4085	0·3957

Näherung $0{\cdot}04417 \log \frac{100}{110 . C_{NO_2}} + 0{\cdot}3090:$

	—	0·4354	0·4221	0·4088	0·3957
Δ		0·0000	+ 0·0010	+ 0·0003	0·0000

Man erkennt, dass auch in diesem Falle die Konstante, welche als Faktor vor dem Logarithmus steht, dem Wert 0·0436 recht nahe kommt.

Was das Verhalten der sauren Lösung im allgemeinen angeht, so bereitet es der Messung mehr Schwierigkeiten als das der alkalischen Lösung. Die prompte Einstellung der drei Grössen Potential, Stromstärke und Konzentration lässt zu wünschen übrig. In alkalischer Lösung nimmt man wahr, dass einer Vermehrung der Nitrobenzolkonzentration zunächst eine kurze Periode folgt, in welcher hohe Stromsteigerungen erforderlich sind, um das Potential festzuhalten, aber diese durch die plötzliche stärkere Depolarisation bedingte Erscheinung geht rasch zurück und macht stationären Stromwerten Platz. In saurer Lösung hingegen ist man genötigt, nach einem neuen Nitrobenzolzusatz zunächst zur Festhaltung des Potentials einen stärkeren Strom aufzuwenden und diesen sodann allmählich zu ändern, ohne dass gleich scharfe Konstanz wie in alkalischer Lösung aufträte. Auch wird im allgemeinen nicht wie in alkalischer Lösung für eine Verdoppelung der Nitrobenzolkonzentration der doppelte Strom erforderlich, sondern ein geringerer. Genauere Durchforschung dieser Materie steht noch aus, insbesondere ist die Funktion $\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log I + \text{konst.}$ noch gar nicht geprüft worden[1]). Die charakteristische Eigenschaft der sauren Lösung ist die, dass bei gleicher Stromdichte und Nitrobenzolkonzentration man sehr viel dichter am Potential der Wasserstoffentwickelung ist als in alkalischer Lösung. In letzterer entwickelt sich, wie ich schon in meiner früheren Arbeit über den Gegenstand angegeben habe, Wasserstoff etwa bei — 1·29 Volt. In saurer Lösung ergab sich bei diesen Messungen der Beginn der Wasserstoffentwickelung etwa bei — 0·5 Volt. Aber während in alkalischer Lösung die konstante Stromstärke 100×10^{-4} Amp. im Apparat Fig. 2, 3 je nach den Konzentrationen Potentiale zwischen — 0·7690 und — 0·6867 also

[1]) Bei einem gelegentlichen Versuch über den Zusammenhang von Stromstärke und Konzentration fand sich für die

Konzentrationen:				
$0{\cdot}0625 \times 10^{-4}$	$0{\cdot}125 \times 10^{-4}$	$0{\cdot}250 \times 10^{-4}$	$0{\cdot}498 \times 10^{-4}$	$0{\cdot}990 \times 10^{-4}$
Die Stromstärken in Amp. $\times 10^{-4}$:				
54·4	82·7	132	197·8	262·8

In Abwesenheit von Nitrobenzol waren für das konstante Versuchspotential von 0·431 Volt 10×10^{-4} Amp. nötig. Hier sind überraschenderweise nicht die Quotienten $\frac{\text{Stromdichte}}{\text{Konzentration}}$, sondern $\frac{\text{Stromdichte}}{(\text{Konzentration})^{2/3}}$ konstant, was in alkalischer Lösung nie gefunden wurde.

$\frac{\text{Stromdichte}}{(\text{Konzentration})^{2/3}}$	130×10^{3}	135×10^{3}	143×10^{3}	139×10^{3}	118×10^{3}



Werte bedingt, die 0·5 bis 0·6 Volt über dem Wert der Wasserstoffentwickelung liegen, kommt man unter ganz gleichen Bedingungen in saurer Lösung nur um rund 0·1 Volt über das Wasserstoffpotential hinauf. Die Reduktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in der sauren Lösung ist also kleiner als die des Natriumwasserstoffgemenges, welches in alkalischer Lösung in der Kathodenoberfläche reduzierend wirkt. So wird es sehr wahrscheinlich, dass die Reduktion in alkalischer Lösung dem Natrium zur Last fällt. Denn wie früher erläutert, ist die Annahme, dass der Wasserstoff in alkalischer Lösung das reduzierende Agens sei, gleichbedeutend mit der einer hohen Reduktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Es ist aber nicht abzusehen, warum die Konstante der Reaktion:

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = k\,C_{NO_2} . C_{H_2},$$

durch den Übergang von saurer zu alkalischer Lösung aus einem sehr kleinen zu einem sehr grossen Wert werden sollte.

Schliesslich seien die Beobachtungen über die Funktion

$$\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log \frac{\text{Konst.}}{\text{Konz.}} - \text{konst.}$$

tabellarisch zusammengefasst, wobei die beiden abnormen Werte, welche nicht wiedergefunden wurden, in Klammern gesetzt sind. Die Zusammenstellung enthält unter A den Faktor, welcher an Stelle des theoretischen Wertes 0·0436 experimentell gefunden wurde. Da es für diesen Faktor irrelevant ist, ob der logarithmierte Ausdruck, vor dem er steht, als Zähler die Stromstärke oder die Stromdichte und ebenso ob dieser die Konzentration in g-Mole pro Kubikcentimeter oder in irgend einem anderen proportionalen Mass enthält, so ist davon abgesehen worden, diesen logarithmierten Ausdruck auf die Einheiten Stromdichte pro Quadratcentimeter und g-Mole pro Kubikcentimeter zu bringen. Das subtraktive Glied der Funktion, welches durch die Willkür der Masse im logarithmierten Ausdruck beeinflusst wird, ist in der Zusammenstellung weggelassen. Denn abgesehen von dem Umstand, dass die Versuche nicht so angestellt sind, um in Rücksicht auf dieses Glied verglichen zu werden, wie früher erläutert wurde, so führt die Vergleichung rücksichtlich dieses Gliedes geradezu in die Irre, weil die Abweichungen, welche der Faktor vor dem logarithmierten Ausdruck von 0·0436 zeigt, den Wert des zweiten Gliedes je nach ihrer Grösse und ihrem Vorzeichen schwanken machen. Das Konzentrationsintervall, für das A erfolgreich geprüft wurde, steht unter D ausgedrückt in g-Molen pro Kubikcentimeter $\times 10^{-4}$, B enthält das Potentialintervall, C die grösste Abweichung eines Einzelwertes vom berechneten in Prozenten des Potentialintervalls. Die benutzte Lösung

steht unter *E*, die Stromdichte steht unter *F* als Quotient von

$$\frac{\text{Stromstärke in Amp.} \times 10^{-4}}{\text{Kathodenfläche in qcm}},$$

wobei von der Stromstärke der Anteil gekürzt ist, den die Elektrode in Abwesenheit von Nitrobenzol verlangt. Die Art der Elektrode ist verzeichnet unter *G*. Die Reihenfolge der Versuche ist die ihrer zuvor gegebenen Beschreibung.

	A.	*B.*	*C.*	*D.*	*E.*	*F.*	*G.*
1.	0·05354	0·7690—0·6858 0·0832	2·2	0·06—2·0	80 g $NaOH$ 100 g H_2O 700 g Alkohol	$\frac{100}{110} = 0·9$	Blankes Platin
2.	0·066	0·7848—0·7449 0·0399	3·1	0·4 —2·7	80 g $NaOH$ 100 H_2O 875 ccm Alkohol	$\frac{35}{3·5} = 10·0$	„
3.	0·0597	0·7733—0·7372 0·0361	2·2	0·8 —3·1		$\frac{37}{3·5} = 10·6$	„
4.	0·0535	0·7405—0·6923 0·0482	1·7	0·4 —3·1	25 g $NaOH$ 40 g H_2O 265 ccm Alkohol	$\frac{37·5}{3·5} = 10·7$	„
5.	0·0512	0·7419—0·6957 0·0462	3·0	0·4 —3·8		$\frac{37·5}{3·5} = 10·7$	„
6.	0·0485	0·7483—0·7091 0·0392	5·6	0·6 —3·7		$\frac{26·5}{3·5} = 7·6$	„
7.	0·04531	0·7516—0·6997 0·0519	4·7	0·2 —3·1		$\frac{16}{3·5} = 4·6$	Platiniert. Platin
8.	0·04171	0·7365—0·7127 0·0238	3·6	0·2 —0·8	80 g $NaOH$ 100 g H_2O 700 g Alkohol	$\frac{0·5}{2·546} = 0·2$	„
9.	0·04616	0·7621—0·7113 0·0508	2·5	0·1 —1·4		$\frac{3·0}{2·546} = 1·1$	„
10.	0·041	0·7368—0·6890 0·0478	2·5	0·2 —3·1		$\frac{5·0}{2·546} = 2·0$	Blankes Platin
11.	0·03927	0·4392—0·3701 0·0691	2·3	0·06—3·7	50 g H_2SO_4 50 g H_2O 350 g Alkohol	$\frac{100}{110} = 0·9$	„
12.	0·05331	0·4483—0·3867 0·0616	3·3	0·06—1·0		$\frac{100}{110} = 0·9$	„
13.	0·04417	0·4354—0·3957 0·0397	2·0	0·1 —1·0		$\frac{100}{110} = 0·9$	„

Allgemeines und Kritisches.

Von dem gewonnenen theoretischen und experimentellen Fundament aus empfiehlt es sich nun, einen Blick auf diejenigen Theorien und Anschauungen zu werfen, welche sich mit dem gleichen Gegenstande der elektrolytischen Reduktion befassen.

In erster Linie ist hier einer Diskussion zu gedenken, welche bei der Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Leipzig sich an meine erste Mitteilung über diesen Gegenstand anschloss [1]). Ich leitete meine damalige Mitteilung mit der Bemerkung ein, dass Stromdichte, Stromdauer und Elektrodenmaterial nur insofern bedeutsam für Oxydations- und Reduktionszwecke sind, als sie das Elektrodenpotential und seine Änderungen im Gang der Elektrolyse bestimmen. Dazu bemerkte Ostwald, dass das Elektrodenmaterial auch durch seine katalytischen Vermögen bestimmend einwirke. Ich verstand diese Anmerkung dahin, dass Ostwald katalytische Wirkung auf die chemischen Sekundärreaktionen meinte, und ich erwiderte, dass ich rücksichtlich der Möglichkeit eines solchen Einflusses ganz seiner Meinung wäre, ihn aber bei einer theoretischen Betrachtung über die elektrochemische Reaktion für nebensächlich hielte. Diese Bemerkung ist in das Protokoll der Sitzung nicht übergegangen, und ich habe Anstand genommen, sie auf den Korrekturbogen des Diskussionsprotokolls, die mir vor der Drucklegung vorlagen, einzufügen, weil ich bei näherer Überlegung zu der Anschauung kam, dass Ostwald mit der Hervorhebung möglicher katalytischer Wirkung des Elektrodenmaterials nicht diesen wohl auch von ihm als nebensächlich betrachteten Punkt gemeint haben möchte. Denn es ist offenbar für das Prinzip der elektrochemischen Reaktion unwesentlich, ob die Reaktionsprodukte unter sich oder mit dem Lösungsmittel weitere Umsetzungen erfahren, welche durch die zufällige Gegenwart des Elektrodenmaterials etwa beschleunigt werden. Der Ostwaldsche Gedanke scheint mir vielmehr dahin zu gehen, dass an Elektroden verschiedenen Materials die Reduktion, also der primäre elektrochemische Vorgang, sich verschieden schnell vollzieht, dass also das Elektrodenmaterial in dieser Hinsicht einen katalytischen Einfluss übt. Versteht man nun unter einem solchen katalytischen Einfluss das, was gemeinhin mit diesem Begriff bezeichnet wird, nämlich eine Vergrösserung der Geschwindigkeitskonstante in der Reaktionsgleichung:

$$\frac{d\,C_{NO_2}}{dt} = k\,C_{NO_2} \, . \, C_{H_2},$$

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 4, 514.

so ist Ostwalds Anmerkung mit meinen Anschauungen in keinerlei Widerspruch, sondern in Übereinstimmung. Denn wenn diese Konstante bei verschiedenem Elektrodenmaterial einen verschiedenen Wert hat, so wird in der Schlussformel $\varepsilon = k \log \frac{I}{C_{NO_2}}$ — konstant, falls diese für wechselnde Kathodenmetalle gültig bleibt, was experimentell erst noch zu ermitteln ist, das subtraktive Glied der rechten Seite, in welchem die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit darin steckt, ebenfalls einen verschiedenen Wert annehmen, je nach der Art des Elektrodenmaterials.

Nun können bei einem Wechsel des Kathodenmaterials möglicherweise Erscheinungen auftreten, welche lehren, dass hier andere Kräfte mitwirken. Ob aber bei solchen Vorgängen, wenn es gelingt, ihre Dynamik in Formeln zu fassen, die katalytischen Phänomene nicht wieder in dem Ausdruck für das Elektrodenpotential ihre Wiedergabe finden, darf wohl vorderhand dahingestellt bleiben.

Bei dieser Gelegenheit kann ich an einer Art Wirkung des Elektrodenmaterials nicht vorübergehen, welche ich früher als den Elbsschen Kunstgriff bezeichnet habe, die Benutzung einer Zinkkathode um stärker reduzierte Produkte zu erhalten, als man mit Anwendung einer Platinkathode gewinnt. Ich habe dieses Resultat früher dadurch erklärt, dass die Zinkkathode negativer als die Platinkathode ist, und habe die Anschauung verworfen, dass Zink gleichzeitig und an derselben Stelle gelöst und gefällt wird. Denn es kann, wie ich früher ausgeführt habe, der Übertritt positiv geladener Zinkionen in die Lösung nicht unter Verhältnissen erfolgen, unter denen der Strom gleichzeitig Zinkionen an derselben Stelle absetzt. Es ist mir nicht beigekommen, zu bestreiten, dass man eine Versuchsanordnung so treffen kann, dass Zink an einem Teil der Kathode gelöst, an einem anderen räumlich verschiedenen gefällt wird. Aber mit welchem Rechte dürfte eine Nitrobenzolreduktion, welche auf einem derartigen Vorgang beruht, als eine elektrochemische Reduktion gelten? Die elektrochemische Seite der Sache bestände ja dann lediglich in der Abscheidung von Zinkionen, welche an einer anderen Stelle und zu einer anderen Zeit sich durch die chemische Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Nitrobenzol gebildet haben und dann durch Diffusion oder Flüssigkeitsströmung in das Fällungsgebiet geraten sind. Es lägen also in der chemischen Reduktion und der elektrochemischen Zinkfällung zwei zeitlich und räumlich gesonderte unabhängige Prozesse vor, die sich eben nur im gleichen Versuchsapparat abspielen. Es ist nun auch, solange die Sache nicht genauer

untersucht ist — und eine genauere Untersuchung, an die ich herangetreten bin, hat erhebliche Schwierigkeiten — nicht auszuschliessen, dass die von Elbs verwirklichte Reduktion des Nitrobenzols an einer Zinkkathode in dem eben erläuterten Sinne verläuft und gar keine eigentlich elektrochemische Reduktion ist. Aber ich glaube dies nicht gern. Ich bin vielmehr lieber der Meinung, dass die Anilinbildung oder allgemeiner die Entstehung besonders stark hydrierter Körper an einer Zinkkathode auch dann erfolgen wird, wenn die Potentialdifferenz Zink | Elektrolyt, die Nitrobenzolkonzentration und die Konzentrationen der Zinkionen an der Kathode von Zeitmoment zu Zeitmoment und von Punkt zu Punkt konstant ist. In diesem Falle ist die Möglichkeit, dass Zink gleichzeitig in Lösung geht und abgeschieden wird, gleichviel ob nun Lösungs- und Niederschlagsstelle gleich oder verschieden gedacht werden, beseitigt. Der Beweis lässt sich wohl nur so führen, dass die Konstanz des Potentials über die Grenzfläche Kathode | Elektrolyt während der Versuchszeit messend kontrolliert wird und dann im Versuchsergebnis die Bildung der besonders stark hydrierten Verbindung erwiesen wird. Gelingt dies, so ist die Streitfrage gelöst. Ob es aber gelingt, ist mir fraglich, denn ich habe schon sehr grosse Schwierigkeiten gefunden, eine Bleielektrode, die zur Anode planparallel aufgestellt war und nur einseitig vom Elektrolyten bespült wurde, in Gegenwart von Nitrobenzol in Alkali so zu polarisieren, dass die Potentialdifferenz gegen die Lösung von Punkt zu Punkt und am selben Punkt von Zeitmoment zu Zeitmoment konstant blieb, und namentlich, wenn man tief hinab polarisiert, beobachtet man, dass der Faden des Kapillarelektrometers bei Beobachtung des Potentials an derselben Stelle wild um seine Nulllage in mächtigen unregelmässigen Ausschlägen tanzt, wodurch heftige Potentialschwankungen gekennzeichnet werden. So ist es möglich, dass die Sache in diesem Sinne unentschieden bleibt.

Der Gegenstand hat aber noch eine zweite Seite, in dem man auch die eben als rein chemisch bezeichnete Wirkung von Zink und Alkali auf reduzierbare Körper in einem weiteren Sinne als elektrochemische betrachten kann.

Es liegt nahe, diese Art elektrochemischer Reduktion als identisch mit der zuvor behandelten aufzufassen, da beide am Zink ablaufen und es prinzipiell ohne Belang scheinen kann, ob durch äussere Stromzufuhr oder durch Eintritt positiver Zinkionen in die Lösung das der Reduktion entsprechende Verschwinden positiver Ladungen ausgeglichen wird. Lässt man dann noch die Darlegungen von Nernst und Tammann[1])

[1]) Diese Zeitschr. 9, 1 (1892).

als bindend gelten, so ist alles in schönstem Einklang und die Entstehung stärker hydrierter Stufen am Zink ohne weiteres im Sinne meiner Auffassung durch das Potential der Kathode erledigt.

Nun ist aber nicht zu verkennen, dass die Berechtigung zu solcher Art der Betrachtung nicht zweifellos feststeht, und es scheint nötig, von Fall zu Fall zu untersuchen, ob nicht komplizierende Phänomene hinzutreten.

Ein solcher Fall, an welchem ich nicht vorübergehen darf, findet sich in den Arbeiten von Binz[1]).

Binz hat mich zweimal angegriffen. Das eine Mal legt er mir unter, ich hätte bestritten, dass „Metallionen in einem gegen den Strom gerichteten Sinne in Lösung gehen können" und widerlegt das. Mit dieser Widerlegung hat er recht, aber es ist mir nicht beigekommen, die widerlegte Behauptung aufzustellen. Ich habe etwas wesentlich anderes gesagt, nämlich dass Zink nicht an derselben Stelle gleichzeitig sich niederschlagen und lösen kann. Das zweite Mal greift er gemeinsam mit Hagenbach meine Vorstellung des Zusammenhangs von Reduktionsenergie und Kathodenpotential an. Die Bestreitung geschieht weder vom Boden der Theorie, noch von dem der experimentellen Potentialermittelung aus. Sie gründet sich vielmehr auf ein Experiment, bei dem einerseits vorausgesetzt wird, was bewiesen werden sollte, dass nämlich das Potential in zwei Fällen dasselbe ist, in denen die Versuchsergebnisse differieren, und das überdies noch sehr unglücklich gewählt ist.

Die Herren Binz und Hagenbach schalten in einen Stromkreis zwei Zellen deren Kathodenräume eine Zinkelektrode, 20 %ige Natronlauge und Indigotin in fein gemahlenem Zustande enthalten. In der einen Kathodenlauge sind 4·3 % Zink gelöst, in der anderen ist kein gelöstes Zink enthalten. Nach 24stündiger Elektrolyse mit 0·4 Amp. (Kathode Zinkcylinder 16 cm hoch, 4 cm weit) werden im zinkhaltigen Bade 1·600 g Indigweiss in 100 ccm, im anderen nur Spuren davon gefunden. Nun verkennen die Verfasser nicht, dass im neuen Gefäss reichliche Wasserstoffentwickelung, im anderen minimale stattfindet (Zinkfällung), dass also der Depolarisator, welcher im üblichen chemisch analytischen Sinne als unlöslich zu bezeichnen ist, von der Kathode im einen Fall mechanisch stark fortgetrieben wird, im anderen nicht. Der Versuch wird wiederholt, indem ein drittes Gefäss in den Stromkreis eingefügt

---

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 5, 5. 103. — Binz und Rung, Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, 409. — Binz und Hagenbach, Zeitschrift f. Elektrochemie 6, 261.

wird, dessen aus zinkhaltiger Natronlauge bestehende Kathodenlösung durch Wasserstoff durchgerührt wird. Diesmal ist die Stromdauer die doppelte, die Stromstärke 37 $^1/_2$ % der ursprünglichen (Stromdichte wird angegeben 0·0003 A/qcm). Die Stromquantität beträgt also $^3/_4$ der im ersten Versuch benutzten. Die Küpe enthält diesmal in dem nicht mit Wasserstoff gerührten zinkhaltigen Elektrolyten 0·2016 g Indigweiss in 100 ccm, in dem gleichartigen mit Wasserstoff gerührten 0·0620 g, in dem zinkfreien Elektrolyten 0·01. Binz folgert nun, „dass die reduzierende Wirkung von galvanisch abgeschiedenem Zink in dem untersuchten Fall nicht auf das vom Zink geschaffene Kathodenpotential zurückgeführt werden kann".

So viel ich sehen kann, wird hier primäre Zinkfällung durch den Strom und sekundäre Wirkung gefällten Zinks auf den Depolarisator (Indigo) vorausgesetzt, während zu gunsten der Annahme direkter Metallwirkung bestritten wird, dass diese sekundäre Wirkung durch das Zinkpotential zu erklären sei. Das ist nun aber ein vollständiges Missverständnis meiner Anschauung. Die Indigoreduktion und die Zinkfällung sind zwei mögliche Formen kathodischer Entladungsarbeit, deren Grösse durch die Konzentrationen an Zink, Indigo und sonstigen Lösungsbestandteilen gegeben ist. Nun kann es ja leicht vorkommen, dass die Arbeit der Zinkfällung nach Lage der Dinge zunächst die kleinere ist, Zink also bei Stromdurchgang sich abscheidet, dass dann durch lokale Erschöpfung an Zinkionen, lokales Wachstum der Indigokonzentration die Dinge sich soweit ändern, dass dieses Zink wieder unter Indigoreduktion in Lösung geht. Der einfache Verlauf aber ist der, dass die Indigoreduktion als die kleinere Arbeit erfolgt und die Zinkfällung nur supplementär dann stattfindet, wenn die Indigokonzentration lokal sehr tief gesunken ist.

Aber davon abgesehen vermag ich nicht zu erkennen, was aus diesen Versuchen für die Streitfrage folgt. Durchrühren mit Wasserstoff verlangsamt in zinkhaltiger Natronlauge die Indigoreduktion, weil es den im chemischen Sinn unlöslichen Depolarisator aus dem Bereich der Kathode bringt. Dieser Einfluss drückt sich bei den Binzschen Versuchen mit zinkhaltigem Alkali in einem Abfall der Indigweissbildung auf den dritten Teil aus. Dabei ist die Rührung jedenfalls sehr von Belang. Binz und Hagenbach selbst bringen dies zwei Seiten später mit grossem Nachdruck vor, wo sie sagen, dass kleine Unterschiede bei der mechanischen Durchrührung grosse Abweichungen bei elektrochemischen Versuchen bedingen. Nun ist es doch offenbar für die Frage, ob gleich viel aufgeschwemmter Indigo mit der Kathode in einer be-

stimmten Zeit in Berührung kommt, durchaus nicht belanglos, ob die Wasserstoffbildung an der Zinkplatte die Indigopartikeln gerade von dort wegtreibt, oder ob eine anders bewirkte Flüssigkeitsbewegung sie im Elektrolyten hin und her führt. Es ist vielmehr nur wahrscheinlich, dass die letztere Bewegungsweise viel mehr als die erstere Indigo mit der Elektrode in Berührung kommen lässt. Der Unterschied ist also in demselben Sinne zu erwarten, in dem er auftritt, und seine Grössenordnung hat nichts auffallendes. Vom Potential aber lässt sich hier sagen, dass eine Erkennung seines Einflusses bei der gewählten Anordnung geradezu verhindert wird. Ich verweise auf die Formel: $\varepsilon = k \log \frac{I}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$ Danach hängt, von allem sonstigen zu schweigen, das Potential von der Konzentration des Depolarisators ab, welcher mit der Elektrode in Berührung ist. Dieser Depolarisator hat bei Binz und Hagenbach eine ungemein kleine Löslichkeit, ist, chemisch gesprochen, unlöslich. Diesem Depolarisator gegenüber sind die gewählten Stromdichten sehr hoch. Sie drücken deshalb das Potential so weit hinab, dass Wasserstoffentwickelung stattfindet. Für irgend einen Punkt der Kathodenfläche ist der Zustand nun der: das Potential ist zunächst tief, der Indigo in unmittelbarer Nähe mangelt; eine Bewegung der Flüssigkeit treibt ein Partikelchen dicht an diese Stelle, diese wird vorübergehend depolarisiert, ihr Potential steigt also, um sofort wieder hinabzuschnellen, wenn das Teilchen fortgeschwemmt oder aufgebraucht ist. Also ist aller Voraussicht nach nichts zu messen, als ein heftiges Pulsieren des Potentials an jedem einzelnen Kathodenfleckchen, das um so deutlicher hervortreten wird, je kleiner man den Fleck nimmt. Aus einem so unscharf definierten Zustand lässt sich aber gar nichts beweisen.

Die Argumente gegen meine Auffassung vom Vorgang der elektrolytischen Reduktion sind also nicht treffend. Indessen ist der Gegenstand damit nicht erschöpft. Binz vertritt nämlich in einer Reihe von Untersuchungen einen Gedanken, den er, soviel ich sehen kann, von Löb übernommen hat, wonach zahlreiche Reduktionsvorgänge in wässeriger Lösung durch die unmittelbare Wirkung eines Metalls auf den zur Reduktion kommenden Körpers erklärt werden. Der Kernpunkt liegt darin, dass die Mitwirkung des Wassers und seiner Ionen auf den Reduktionsvorgang selbst als ausgeschlossen betrachtet und erst die durch die unmittelbare Metallwirkung entstehenden Körper nachträglich mit dem Lösungsmittel in jene Endform übergehend gedacht werden, welche wir als das Ergebnis der Reaktion chemisch beobachten.

Ich möchte diese Vorstellung nicht für alle Fälle grundsätzlich bekämpfen, aber ich werde sie so lange als wenig wertvoll betrachten, bis gezeigt wird, dass sie Dinge erklärt, die sonst dunkel bleiben, oder bis für sie Gründe angeführt werden, die sie beweisen. Was Binz bisher an Beweisen dafür angeführt hat, kann ich als gültig nicht anerkennen.

Der erste Binzsche Beweis besteht darin, dass die Einwirkung von Zink auf Indigo auch dann stattfindet, wenn mit Indigo bestrichene Zinkmasse als Anode den Eintritt positiven Stromes in Natronlauge vermittelt. Hier tritt nach Binz der Wasserstoff, der dem Eintritt des Zinks in die Lösung entspricht, an der Kathode auf, kann also an der Anode nicht Indigo reduzieren, und jeder Überschuss an Zink, der in die Lösung tritt, kann nur durch unmittelbare Wirkung auf Indigo ohne Wasserstoffvermittelung reagierend gedacht werden. Darin liegt nun ein offenbares Missverständnis. Wenn an der Kathode a g-Äquivalente Wasserstoff auftreten, so treten an der Anode gleichviel g-Äquivalente Zinkionen ohne Indigo zu reduzieren in die Lösung, aber es liegt in dem, was Binz an der Sache hervorkehrt, keinerlei Grund, warum nicht überdem eine gewisse Zinkmenge in Lösung gehen sollte, welche durch Lokalaktion genau in derselben Weise, als wenn kein Stromdurchgang von der Anode zur Kathode statthätte, am Zink befindliches Indigblau reduziert. Binz vermengt die Phänomene der Ionenwanderung mit denen ihrer Entladung und schliesst irrtümlich aus dem Umstande, dass die Kationen und somit auch die H-Ionen nach der Kathode wandern, dass Wasserstoffwirkungen an der Anode nicht mehr möglich sind. Dabei ist verkannt, dass nicht nur Wasserstoffionen, welche ja in starkalkalischer Lösung an der Wanderung einen völlig vernachlässigungsfähigen Anteil nehmen, sondern auch die Natriumionen, welche den Transport des positiven Stromes besorgen, deshalb nach wie vor an der Anode gegenwärtig und wirkungsfähig bleiben, da Diffusion und Flüssigkeitsströmung immer neue Natronlauge dorthin treiben.

Es mag noch bemerkt werden, dass Binz als Beispiel noch das Verhalten einer Zinkanode in chlorhaltiger Salzsäure anzieht, wobei Chlor mit Zink, wie er für gewiss nimmt, ebensfalls ohne Vermittelung des Wassers mit einander reagieren, während daneben ein anderer Teil des Zinks in Bethätigung seiner Funktion als Lösungselektrode Zinkionen in der dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Menge liefert. Hier tritt das Charakteristische der Binz-Löb'schen Anschauung besonders scharf hervor. Das Zink geht danach nur zu dem Teile, welcher dem Faraday'schen Gesetz entspricht, unmittelbar aus dem me-

tallischen in den Ionenzustand über, während ein anderer Teil zunächst festes Chlorzink liefert, dass weiter durch Lösung und Dissociation im Elektrolyten Zink- und Chlorionen liefert. Eine solche Annahme ist nun aber in keiner Weise durch den Vorgang geboten oder nur nahegelegt. Der Sachverhalt ist der, dass, wenn a g Äquivalente Kationen an der Kathode entladen werden, b g Äquivalente Zinkionen an der Anode gebildet werden, während dort gleichzeitig noch $b - a$ g Äquivalente Chlorionen aus undissociiertem Chlor entstehen, und es bleibt der Phantasie ein unbegrenzter Spielraum, in diesen Sachverhalt die Binz'sche oder eine abweichende Deutung hineinzutragen.

Ich sagte zuvor, dass in dem, was Binz an der Sachlage beim Indigo hervorkehrt, kein Grund liegt, warum die Bethätigung des Zinks als Anode den Reduktionsvorgang hemmen soll. Betrachten wir nun den Gegenstand von einer anderen Seite. Dazu ist die Mitberücksichtigung des entstehenden Indigweiss geboten, welches als äusserst stark oxydabler Körper anodisch kräftig unter Übergang in Indigblau zu depolarisieren vermag. Denken wir Indigweissnatron an einer unlöslichen Anode, so wird an dieser bei Durchgang des positiven Stromes Oxydation des Indigweisses und nicht Sauerstoffentbindung statthaben, solange die Indigweisskonzentration in der Grenzschicht des Elektrolyten nicht äusserst gering wird. Denken wir die Anode löslich, so tritt zu der Indigweissoxydation und der Sauerstoffentwickelung als dritte Möglichkeit für die Strombewegung durch die Grenzschicht Lösung Elektrolyt die Bildung von Metallionen, beim Zink die von Zinkionen. Es wird nun darauf ankommen, ob die Arbeit, welche gewonnen wird, wenn Zink in Zinkionen übergeht, grösser oder kleiner als diejenige ist, welche bei Oxydation des Indigweiss zu Indigblau erhalten wird. Nun hängen diese Arbeiten ab von der Ionenkonzentrationen des Zinks und von der Konzentration des Indigweiss. Tritt dazu nun noch die Erwägung, dass bei Gegenwart von Indigo dessen Veränderung zu Indigweiss durch die chemische Wirkung von Zink und Natronlange möglich ist, so haben wir ein äusserst verwickeltes System, dessen Zusammenhänge exact zu verfolgen, ohne die Kenntniss der Potentialänderungen an der Anode und der aktiven Massen von Indigblau und Indigweiss gar nicht möglich ist. Variiert wie dies bei Binz' Versuchen der Fall ist, die Alkalität und die Stromdichte in solchem Masse, dass Absätze von unlöslichem Zinkhydroxyd auf der Anode entstehen, die den Stromdurchgang lokal beschränken, so wird das Ganze ein unentwirrbarer Knäuel. Immerhin kann man sich darüber klar werden, dass der zweite „Beweis", den Binz für seine Vorstellung von der unmittelbaren

Metallwirkung aus diesem Knäuel herausliest, nichts beweist. Setzen wir nämlich den Arbeitsgewinn von der Indigweissoxydation als grösser denn den beim in Lösung gehen des Zinks, so wird an der Anode im stromlosen Zustand Indigo reduziert werden, beim Stromdurchgang aber wird Indigweiss zu Indigblau werden, wie Binz beobachtet und als beweisend für Metallwirkung ansieht. Dass es andererseits nicht unerklärlich ist, wenn unter abweichenden Verhältnissen auch während des Stromdurchgangs Indigo reduziert wird, versteht sich von selbst. Das einzige, was man sagen kann, ist, dass Indigo nicht gleichzeitig und an derselben Stelle reduziert wird, an der Indigweiss zu Indigblau oxydiert wird. Alles andere bleibt unbestimmt, solange die Ermittelungen, wie dies bei den Versuchen von Binz gilt, über die an den Elektroden wirkenden Kräfte nichts genaueres erkennen lassen.

Im Fortgang der Binzschen Versuche treten nun die neuen Beobachtungen immer als neue Beweise auf, ohne dass ein neues begründendes Moment beigebracht würde. So urgiert Binz, dass in der elektrolytischen Küpe (mit Platinkathode) der Wasserstoff den Indigo hochtreibt, ohne ihn chemisch anders als spurenweise zu verändern, während er in der Zinkstaubküpe am Boden liegen bleibt und fast quantitativ in Indigweiss verwandelt wird. Das heisst nichts anderes, als dass der Indigo an einer Platinkathode sehr langsam reduziert wird, und dass ein Stromdurchgang, welcher das Stromäquivalent der reduzierten Indigomenge übertrifft, Wasserstoffblasen entstehen lässt, die Indigoteilchen mit in die Höhe reissen, während Zinkstaub gemäss den früheren Erläuterungen rasch reduziert. Wenn Binz aus dem Umstande, dass er mit 0·013 Amp. pro qcm noch Wasserstoffblasen an indigobedecktem Platin erhielt, den Schluss zieht, dass jene unterste Grenze der Wasserstoffentwickelung, bei welcher der Farbstoff nicht aufgewirbelt, sondern hydrogenisiert wird, überhaupt nicht erreichbar zu sein scheine, so ist das angesichts der von Binz bestätigten Möglichkeit langsamer Indigweissbildung an Platin eine verwunderliche Auffassung. Binz nimmt nun einerseits eine Lösung von Zinkoxydnatron, in der Indigo suspendiert ist, und andererseits eine zinkfreie Natronlauge mit aufgeschwemmtem Indigo, in die er je eine Kupferkathode senkt. In jener wird viel, in letzterer wenig Indigo reduziert, wie wiederum nicht anders zu erwarten war. Denn ob ich nun die Sprache des Kathodenpotentials benutze oder als chemische Reduktion durch Zink mit anschliessender elektrochemischer Zinkfällung die an einer Zinkkathode eintretende Indigweissbildung auffasse, oder ob ich schliesslich an direkte Metallwirkung glaube, so muss ich in jedem Falle das Binz-

sche Ergebnis als Versuchsresultat erwarten. Das Resultat ist überdies in sehr undeutlicher Weise beschrieben. Es ist mir aus den Binzschen Daten nicht möglich gewesen, die einfachste elektrochemische Grösse, die Stromausbeute, zu entnehmen. Wenn bei einem seiner Hauptversuche angegeben wird, dass während 72 Stunden ein Strom benutzt wurde, der tags 0·25, nachts 0·15 Amp. betrug, so betrug das Stromquantum zwischen 18 und 10·8 Amp. Stunden, und die mögliche theoretische Ausbeute an Indigweiss 53·1, bez. 88·6 g. Angegeben wird, dass nach dem Absetzen in 10 ccm der Lösung 0·418 g Indigotin sich fanden. Da es von der Kathodenlösung zuvor heisst, dass sie bereitet wurde, indem 20 g Indigo mit 25 g feingepulvertem Zinkacetat und 200 ccm Zinkoxydnatronlösung zu einem Brei zusammengerieben wurde, und dass das Kathodengefäss eben diese 200 ccm Zinkoxydnatronlösung enthielt, so kann ich kaum umhin, mir vorzustellen, dass die gesamte Indigweissausbeute nicht über 8·36 g (20 × dem Gehalt von 10 ccm) betragen hat, die Stromausbeute also 10—15 % ausmachte. Wo bleibt das chemische Äquivalent der restierenden Stromquantität? Ist der Stromrest verwendet worden, um nutzlos solches Zink zu fällen, welches auf der Kathode blieb? Man kommt unwillkürlich zu der Vermutung, dass das ganze Wesen der Sache darauf beruht, dass der Verfasser mit viel zu starken Strömen gearbeitet hat, und um deren wasserstoffentwickelnde Wirkung zu beseitigen, welche mechanisches Fortwirbeln des Indigos von der Kathode bedingt, grosse Mengen Zink in der Kathodenlösung aufhäuft, deren Abscheidung eine Vergeudung von Strom bedeutet. Damit stimmt dann, dass bei Anwendung einer zinkärmeren Kathodenlösung die Lauge an Zink rasch verarmt, wie Binz angiebt[1]). Auch ist damit nicht im Widerspruch, dass bei dem Vorversuch, bei welchem statt Zinkblech ein grosses Kupferdrahtnetz als Kathode dient, keine wesentliche Zinkanhäufung auf der Kathode beobachtet wird.

Schliesslich möchte ich betonen, dass ich nicht in Abrede stelle, dass die Thatsache gleichzeitiger Metallfällung elektrolytische Reduktionsphänomene beeinflussen kann. Es können allerdings Einflüsse, z. B. Adhäsionsphänomene, gedacht werden, welche für den Vorgang der Reduktion von Belang sind, wenn beispielsweise Zink auf einer Zinkfläche während der Reduktion gleichzeitig stets frisch aufwächst, und ich möchte darüber keine Meinung von vornherein fixieren.

---

[1]) Auf den Verlust durch Wegwanderung von Zinkatanionen kann man die Verarmung der Kathodenlösung an Zink nicht wohl schieben. Dazu ist das Alkalizinkat zu stark hydrolytisch gespalten und die Wanderungsgeschwindigkeit der *OH*-Ionen zu hoch.

Ich gehe schliesslich auf einige Anschauungen ein, welche Löb[1]) seit einigen Jahren als eine Theorie der elektrolytischen Reduktion vertritt. Die Fragen liegen hier ungleich günstiger für die Diskussion, weil die Löbschen Anschauungen von ihm selbst am Beispiel der Reduktion der Nitrokörper in einer alkalischen Lösung, also an einem genau untersuchten Falle, exemplifiziert werden, bei welchem überdies die durch Überschreitung des Potentials beginnender Wasserstoffentwickelung entstehenden Komplikationen entfallen, da wir diese Reduktion, ohne das Potential der Blasenbildung zu erreichen, durchführen können. Auch sind sie nicht eingeschränkt auf Kathodenmaterialien, bei welchen schwierige Verhältnisse bestehen, wie das Zink, sondern allgemein ausgesprochen, so dass die Verhältnisse einer unveränderlichen Kathode (Platin) der Erörterung zu Grunde gelegt werden können.

Man kann diese Vorstellungen in zwei Grundgedanken auflösen. Der eine derselben ist der, dass die Stromdichte die Konzentration der entladenen Ionen bestimmt. „Diese Thatsache", sagt Löb in seiner neuesten Publikation[2]), „ist von hervorragender Wichtigkeit bei dem allbekannten Einfluss, den die Konzentration in erster Linie auf die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes ausübt". „Ergänzend und erweiternd zu diesem Einfluss der Intensität und Stromdichte tritt der Einfluss der Potentialdifferenzen, welche gleichsam die Reaktionsenergie der zur Entladung kommenden Ionen regeln, indem der Druck, mit welchem das Ion aus der Lösung tritt, lediglich von ihnen abhängt." Und weiterhin: „Zu bemerken ist, dass die Resultate Habers nur für die von ihm gewählten Versuchsbedingungen Geltung haben, da neben dem allein berücksichtigten Kathodenpotential sowohl das Elektrodenmaterial durch rein chemische und durch katalytische Eingriffe reagieren kann, als auch Natur und Menge zugesetzter Alkalien und Säuren in ihrem Einfluss auf Reaktions- und Umlagerungsgeschwindigkeit massgebende Bedeutung besitzen."

Ich begnüge mich demgegenüber mit dem Hinweis auf die Formel:

$$\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log \frac{I}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

Dieselbe zeigt zunächst, dass der Einfluss der Stromdichte durch I, der des Elektrodenmaterials, wie früher erläutert, durch die Grösse der Konstante, und der etwa zugesetzter Alkalien und Säuren wiederum durch diese Konstante im Verein mit der Konzentration des Nitroben-

[1]) „Unsere Kenntnisse von der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen" (2. Aufl.). Halle 1899.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 39 und **4**, 428.



zols sämtlich in dem Wert ε des Kathodenpotentials ausgedrückt sind. Nur solche Nebenreaktionen finden sich nicht darin berücksichtigt, welche elektrochemisch erzeugte Produkte unter sekundärem, rein chemischem Umsatz miteinander eingehen, und welche nicht den Wert von I oder C_{NO_2} tangieren. Diese Nebenreaktionen gehören aber auch nicht in eine Theorie der elektrolytischen Reduktion. Danach erübrigt sich des breiteren auszuführen, was es mit dem Satze auf sich hat, dass die Stromdichte die Konzentration der entladenen Ionen regelt, und dass das Potential der Kathode ergänzend und erweiternd hinzutritt.

Löbs Stellung zur Frage tritt am klarsten dort hervor, wo er nach Zitierung jener Nernstschen Stelle, welche ich an den Eingang dieser Abhandlung gesetzt habe, fortfährt: „Es ist nun wohl denkbar, dass die Anzahl der durch den Wasserstoff der Nitrogruppe entzogenen Sauerstoffatome von dem Drucke des reagierenden Wasserstoffs abhängt. Eine solche Erscheinang wäre wohl möglich und hat viele Analoga. Jedoch will ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass die Variation der Spannung bei den folgenden Reaktionen selbst nicht das wesentliche ist, sondern die Stromdichte.“ Und weiterhin: „Es muss klargestellt bleiben, dass bei den im folgenden beschriebenen Reaktionen weniger der Druck als vielmehr die Anzahl der in einem bestimmten Volumen an der Elektrode zur Reaktion kommenden Moleküle das Massgebende zu sein scheint.“ Löb sieht an dem Potential mithin nur eine Druckgrösse und erkennt nicht, dass eben dieser Druck ein Mass für die Konzentration des reduzierenden Agens ist. Da aber die Konzentration der in der Lösung auftretenden Reduktionsprodukte bei sonst gleichen Verhältnissen von der Geschwindigkeit ihrer Bildung abhängt, und da diese Geschwindigkeit bei gegebener Konzentration des zu reduzierenden Körpers von der Konzentration des reduzierenden Agens in der Kathodenoberfläche bestimmt ist, so geht der korrekte Schluss genau auf das hinaus, was Nernst in seiner zitierten Stelle andeutet, und Löb missverständlich zu gunsten seiner Meinung von der Bedeutung der Stromdichte negiert. Das Potential ist das Bestimmende und die Stromdichte ein Mittel, das Potential zu regeln, und zwar ein Mittel, dessen Wirksamkeit in dieser Hinsicht durch die Konzentration des gelösten Depolarisators durch die Eigenschaften des Elektrodenmaterials, durch die Zusätze von Säuren und Alkalien, kurz durch all das, was Löb als Beschränkung des Potentialeinflusses betrachtet, begrenzt wird.

Die andere Seite der Löbschen Theorie hat ihren Kern in dem Satze, dass das elektrolytisch an der Kathode abgeschiedene Natrium

direkt mit dem Nitrokörper in der Kathodenlösung reagiert, indem es demselben Sauerstoff entzieht. Man sieht, dass dieser Gedanke mit dem Binzschen verwandt ist, wobei zu beachten ist, dass Binz' Arbeiten die späteren sind. Löb argumentiert wie folgt: „Würde das Natrium (welches an der Kathode abgeschieden ist), direkt mit den Hydroxylionen des Wassers sich verbinden, also Wasserstoff frei machen, so folgt hieraus, dass die Bindung der Hydroxylgruppen am Wasserstoff im Wasser eine weniger feste wäre als die der Hydroxylgruppen (bezw. des Sauerstoffs) am Stickstoffatom, und weiter folgte hieraus die Unmöglichkeit, Nitroverbindungen überhaupt in alkalischer Lösung zu reduzieren. Denn wenn das äusserst stark positive Natrium die Hydroxylgruppen (bezw. den Sauerstoff) vom Stickstoff nicht zu trennen vermag, so kann der nicht so stark positive Wasserstoff diesen Effekt noch weniger erreichen.“ Der letzte Satz enthält den Irrtum, dass die Wirkungsfähigkeit des elementaren Natriums und des elementaren Wasserstoffs (letzterer bei Atmosphärendruck gedacht) gleich gesetzt werden mit der Wirkungsfähigkeit derselben Agenzien im Zustande elektrolytischer Abscheidung während der Nitrobenzolreduktion. Dieser Irrtum tritt um so stärker hervor, als die Ausdrucksweise den stärker und schwächer positiven Charakter beider Agenzien betont, also eine Potentialvorstellung benutzt. Natrium befindet sich an einer kathodisch polarisierten Elektrode, an welcher Wasserstoffblasen noch nicht auftreten, in einem Zustande, den man mit dem eines ungeheuer verdünnten Amalgams vergleichen kann. Seine Konzentration ist eine enorm viel kleinere, als die des Natriums in einer Natriumstange, und letztere ist demgemäss um mehr wie ein ganzes Volt unter dem Potential einer durch mittlere Stromstärken mit Natrium in nitrobenzolhaltigem Alkali polarisierten Elektrode. An einer kathodisch polarisierten Elektrode, welche in Natronlauge über dem Potential der Gasblasenbildung sich befindet, besteht ferner Gleichgewicht, derart, dass neben sehr vielem Natrium eine kleine Menge Wasserstoff in der Elektrodenoberfläche sich befindet. Der Grössenunterschied beider Quantitäten ist ein ausserordentlicher, aber wenn wir uns denken, dass diese Wasserstoffteilchen weggenommen würden, so würden sie sich ebenso unter Stromdurchgang nachbilden, wie sich bei Wegnahme von Natriumteilchen diese unter Stromdurchgang ersetzen. Welche von beiden Substanzen wir auch wegnehmen, so wird bei jeder die Arbeit, welche dem Übergang in den Ionenzustand entspricht, bei gleicher übergehender Menge die gleiche Grösse haben. Beide Substanzen können also gleich intensive Wirkungen üben, „sie sind gleich stark“.

Die Benutzung des Begriffs der Bindungsfestigkeit beim Wasser verschleiert den Sachverhalt. Zwischen den *OH*- und *H*-Ionen besteht im Wasser keine Bindung, die unter Arbeitsaufwand zu zerlegen wäre. Denken wir uns ein System aus zwei Gaselektroden, die in Wasser tauchen und im Gleichgewicht sind, die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff; nehmen wir weiter an, dass diese Gase so niedrigen Druck hätten und beibehielten, dass der einem jeden entsprechende Lösungsdruck gleich dem osmotischen Druck der *OH*-, bezw. *H*-Ionen wäre, so würde mit unendlich kleinem Arbeitsaufwand in diesem System beliebig viel Wasser zerlegt werden können. Nicht die Lösung der Bindung erfordert Arbeit, sondern die Konzentrationsänderung, welche darum erforderlich ist, weil das entladene Ion nicht mit dem Druck entweicht oder reagiert, welcher seinem osmotischen Drucke in der Lösung entspricht.

Wenn man nun auch die durch das Gleichgewicht definierte Menge des Wasserstoffs, welche sich neben Natrium in einer kathodisch (nicht bis zur H_2-Entwickelung) polarisierten Oberfläche befindet, vernachlässigt, wie das Löb will, so muss man doch immer folgendermassen schliessen: Der Rücktritt eines mit dem Drucke P auf der polarisierten Elektrode befindlichen Natriumquantums in den Ionenzustand vermag ein äquivalentes Wasserstoffquantum aus dem Ionenzustand an die Elektrode so zu überführen, dass dasselbe dort den Druck P' hat, und zwar ist dieser Druck so beschaffen, dass der Wasserstoff, indem er nun seinerseits in den Ionenzustand zurückkehrt, dieselbe Arbeit leisten kann, welche das Natrium bei seinem Rücktritt zuvor zu leisten vermochte. Mit anderen Worten: es geht keine freie Energie verloren.

Die Löbsche Anschauung ist aber nicht nur mit der Theorie, sondern auch mit dem Experiment in Widerspruch. Wenn Natrium direkt mit den Sauerstoffen des Nitrobenzols reagierte, so entstände Natriumoxyd, das sich sodann unter Verlust an freier Energie in der Kathodenlauge löste[1]). Wäre dem so, so könnten die nach

$$\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log \frac{I}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

berechneten Werte mit den gefundenen durchaus nicht stimmen. Denn

[1]) Löb bezeichnet allerdings gelegentlich die Eigenschaft des Natriums, reduzierend zu wirken, als Ausfluss seines Vermögens, Hydroxylionen zu bilden. Wenn man dies mit seinen früheren Äusserungen über die direkte Metallwirkung zusammenhält, so gerät man in Zweifel, was eigentlich gemeint ist. Den einzigen einigermassen klaren Zusammenhang, den ich daraus herauslesen kann, ist der, dass Löb den Übergang von Natriumoxyd in die Lösung ansieht als nicht verbunden mit dem Verlust von freier Energie; das aber wäre offenbar unrichtig.



die Geschwindigkeitsgleichung $\frac{d\,C_{NO_2}}{dt} = k \cdot C_{NO_2} \cdot C_{Na_2}$ bliebe zwar dieselbe, aber sie dürfte nicht mehr in $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ eingeführt werden, weil diese letztere Gleichung auf die mögliche maximale Arbeitsleistung beim Übergang von P zu p geht, während die Geschwindigkeitsgleichung sich auf einen Vorgang beziehen würde, der mit diesem Übergang nichts mehr zu thun hätte, sondern einen kleineren Verlust an freier Energie bedeutet als durch den Ausdruck $RT \ln \frac{P}{p}$ angegeben wird. Es muss also dabei bleiben, dass Natrium bei der Nitrobenzolreduktion direkt in den Ionenzustand zurücktritt, und es geht nicht an, die Reaktionsgleichung des elektrochemischen Vorgangs:

$$C_6H_5NO_2 + 2Na + aq = C_6H_5NO + 2NaOH + aq$$

in zwei nacheinander verlaufende Phasen zu zerlegen, deren erste in der direkten Wirkung von Natrium auf den an Stickstoff gebundenen Sauerstoff, deren zweite dann in der Wirkung des entstehenden Natriumoxydes auf Wasser bestände.

Als Ergebnis der Arbeit darf bezeichnet werden, dass für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung die theoretisch für Zimmertemperatur abgeleitete Formel

$$\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log \frac{I}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

in ihren drei Einzelstücken

$$\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log I - \text{konst.}$$

$$\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log \frac{10}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

$$\frac{I}{C_{NO_2}} = \text{konst.}$$

bestätigt gefunden wurde. Die Formel ist abgeleitet aus der Nernstschen Formel für den Potentialsprung an einer Elektrode, dem Massenwirkungsgesetz und der Annahme, dass die Kathode als eine feste Lösung des reduzierenden Agens zu betrachten ist, während die Kathodenlauge eine flüssige Lösung des Depolarisators darstellt.

Sämtliche Teilfunktionen wurden an blankem Platin geprüft. Die Funktion $\varepsilon = 0{\cdot}0436 \log \frac{10}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$ liess sich mit Erfolg auch auf die Beobachtungen an platiniertem Platin in alkalischer und an blankem in saurer Lösung anwenden.

Weitere Untersuchungen, bei denen einfachere Reduktionsfälle in Richtung auf diesen Zusammenhang geprüft werden, sind im Gange.

Bei der Ausführung der in dieser Arbeit geschilderten Versuche bin ich in den ersten Wochen auf das wirksamste durch Herrn Dr. C. Schmidt unterstützt worden, der dem spröden Gegenstande ebensoviel Eifer wie Verständnis entgegenbrachte. Nachdem ihn der Übertritt in eine andere Lebensstellung der weiteren Beteiligung an dem Gegenstande entzogen hatte, hat später Herr Dr. Bran mir seine nachdrückliche und wertvolle Beihilfe geliehen. Ich sage beiden Herren auch hier meinen herzlichsten Dank.

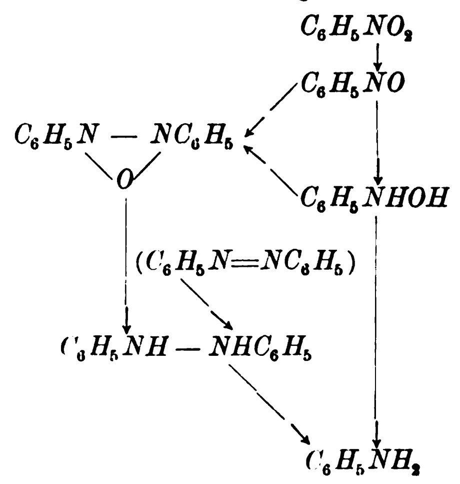
Karlsruhe, Chem.-Techn. Institut der Techn. Hochschule, 15. Nov. 1899.

Über den Reduktionsvorgang bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols.

Von

F. Haber und **C. Schmidt.**

Die früheren Darlegungen über den Vorgang der elektrischen Nitrobenzolreduktion, welche F. Haber in der Zeitschrift für Elektrochemie [1]) mitgeteilt hat, führten zusammengefasst auf folgendes Schema für den Vorgang in alkalisch alkoholischer Lösung:



Dies Schema wird durch die im folgenden mitgeteilten Versuche noch weiter gestützt und ergänzt [2]).

Zwei Punkte desselben sind nämlich noch genauerer Festlegung zu unterziehen. Einmal ist die Rolle des Phenyl-β-hydroxylamins nur per analogiam aus dem Verhalten der sauren Lösung gefolgert, in welcher die Bildung dieses Körpers von Gattermann [3]) auf Umwegen bewiesen

[1]) 4, 506 (1898).

[2]) Siehe Bericht über die Sitzung der Karlsruher Chemischen Gesellschaft vom 5. Mai 1899 in Chemikerzeitung 1899, I, 425.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, III, 3040.

und von Haber[1]) durch Darstellung desselben in Substanz augenscheinlich gemacht wurde, andererseits ist die Rolle des Azobenzols in dem Schema offen gelassen und nur so viel darüber gesagt, dass Azobenzol, wenn es einmal entstanden ist, zu Hydrazobenzol reduziert werden kann.

Der Darstellung des Phenyl-β-hydroxylamins in Lösungen, welche ätzendes Alkali enthalten, steht nun allerdings seine ausserordentliche Empfindlichkeit gegen Alkali im Wege, durch welches Phenyl-β-hydroxylamin in Azooxybenzol und Anilin verwandelt wird:

$$3C_6H_5NHOH + (NaOH) = C_6H_5N\underset{\diagdown O \diagup}{—}NC_6H_5 + NH_2C_6H_5 + (NaOH).$$

Aber diese Schwierigkeit lässt sich durch Benutzung einer Lösung mit kleinerer Hydroxylkonzentration umgehen, und es gelingt, in ammoniakalisch-alkoholischer Chlorammoniumlösung, Phenyl-β-hydroxylamin mit ansehnlicher Stromausbeute zu gewinnen.

Als Zersetzungsstelle diente dabei derselbe Apparat, welchen Haber früher für die Darstellung des Phenylhydroxylamins in schwach saurer Lösung beschrieben hat. Der Anodenraum enthielt 50 g Ammonsulfat in 150 ccm Wasser gelöst, der Kathodenraum 10 g Nitrobenzol und 10 g Chlorammon gelöst in einem Gemenge von 140 ccm Alkohol und 60 ccm starkem wässerigen Ammoniak. 4·53 Ampère-Stunden wurden bei einer Stromstärke von $3^1/_4$ Amp. bei 17^0—20^0 durch die Lösung gesandt. Die Kathodenlösung wurde sodann ausgeäthert, der Äther flüchtig mit Wasser gewaschen und abgetrieben. Der stark alkoholhaltige Rückstand wurde bei starkem Minderdruck in einer Wasserstoffatmosphäre bis zum beginnenden Erstarren destilliert und der im Kolben verbliebene Rückstand mit Petroläther versetzt, der 1·75 g krystallisiertes Phenyl-β-hydroxylamin rein zurückliess. Nach dem Abdunsten des Petroläthers resultierte ein Gemenge von Azooxybenzol und unverändertem Nitrobenzol, das mit Wasserdampf getrennt 1·19 g an ersterem Körper zu isolieren gestattete. Die zur Wägung gebrachten Körper entsprechen einer Stromausbeute von 38 % an Phenyl-β-hydroxylamin und von 21 % an Azooxybenzol. Die Ausbeute an Phenyl-β-hydroxylamin verschlechterte sich etwas, als die Platinkathode versuchsweise durch eine Bleischlange (1·1 cm Durchmesser, 94 cm Länge, 3·2 qdm Oberfläche, 4·5 bis 4·8 Amp. 12^0) ersetzt wurde, ohne dass am qualitativen Befund etwas geändert worden wäre.

Der elektrochemische Reduktionsvorgang Nitrobenzol-Nitrosobenzol-Phenyl-β-hydroxylamin, welcher bisher nur im Bereich der sauren Elek-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 77.



trolyte zwingend erwiesen war, ist damit auch in alkalischen durchaus festgelegt. Genau den gleichen Gang hat Bamberger für die rein chemische Reduktion ermittelt, wofür besonders auf seine mit Fred Tschirner veröffentlichte Studie[1]) zur Oxydation des Anilins, welche das System der Nitrobenzolreduktion und Anilinoxydation zusammenfassend darstellt, verwiesen sei. Schliesslich hat Jul. Schmidt[2]) kürzlich dargethan, dass das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Nitrobenzol, in dem Löb[3]) früher einen Körper von abweichender Konstitution und Bildungsweise vermutet hatte, die Natriumverbindung des Phenylhydroxylamins darstellt.

Das Schema der Reduktion in alkalischer Lösung welches Löb früher entworfen hat und bis in die neueste Zeit festhält[4]), ist damit endgültig überwunden. Von den Löbschen vier Formeln:

$$1.\quad 2\,C_6H_5NO_2 - O = C_6H_5\overset{\nearrow O}{N}\!\!\underset{\searrow O \swarrow}{-}\!\!\overset{\overset{O}{\|}}{N}C_6H_5,$$

$$2.\quad 2\,C_6H_5NO_2 - 2\,O = 2\,C_6H_5NO,$$

$$3.\quad 2\,C_6H_5NO_2 - 3\,O = C_6H_5N\underset{\searrow O \swarrow}{-}NC_6H_5,$$

$$4.\quad 2\,C_6H_5NO_2 - 4\,O = C_6H_5N = NC_6H_5,$$

welche den möglichen Stufengang der Reduktion darstellen sollen, bezeichnet die erste einen Vorgang, der bisher in der Beobachtung keinerlei Stütze findet, ja der mit der Erfahrung im Widerstreit steht, wenn wir den Löbschen Gedanken, dass Natrium bei der elektrolytischen Reduktion unmittelbar auf den Nitrokörper wirkt, darauf anwenden. Denn Natrium wirkt auf Nitrobenzol, wie Schmidts eben angezogene Arbeit lehrt, nicht so, dass zwei Moleküle Nitrobenzol ein kondensiertes Reduktionsprodukt ergeben, sondern indem jedes Molekül Nitrobenzol als einzelnes den normalen von Haber erläuterten Reduktionsweg beschreitet. Die dritte Gleichung aber stellt nur das Gesamtergebnis einer Reduktion zu

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1522. Man vergl. auch die Abhandlung von Bamberger und Lagutt ebenda S. 1500, welche die früheren Ergebnisse Habers in chemischer Hinsicht voll bestätigt. Herr Bamberger hat uns gütigst eine Anzahl Dissertationen seiner Schüler zur Verfügung gestellt. Den darunter befindlichen Doktorschriften der Herren Blaskopf und Büsdorf (beide Basel 1896) entnehmen wir die Angaben über das Verhalten von Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol gegen Alkali.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2911.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1572.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 39 und „Unsere Kenntnisse von der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen", 2. Aufl., Halle 1899.

Nitrosobenzol und Phenyl-β-hydroxylamin mit anschliessender Reaktion beider primären Produkte dar. Keine chemische oder elektrochemische Beobachtung ist bekannt, welche dafür spräche, dass Azooxybenzol sich bilden könnte, indem die Reste zweier Nitrobenzolmoleküle zusammentreten, deren jedes $1^1/_2\,O$, bezw. — wenn man intermediäre Hydratisierung denken will — $3\,OH$-Gruppen verloren hat.

So bleibt im Reduktionsschema nur noch als letzter Punkt die Azobenzolbildung aufzuklären.

Zwei Erklärungsweisen erschienen möglich. Entweder war das Azobenzol das Reduktionsprodukt des Azooxybenzols, oder es war ein Kondensationsprodukt gebildet durch irgend welche Reaktion der sechs Körper, Nitrobenzol — Nitrosobenzol — Phenylhydroxylamin — Anilin — Azooxybenzol — Hydrazobenzol, deren Stellung im Reduktionsschema festgelegt ist. Wir haben uns zunächst davon überzeugt, dass die erste Erklärungsweise unzulässig ist. Azobenzol entsteht nicht durch elektrolytische Reduktion von Azooxybenzol, man erhält vielmehr auch mit den schwächsten Strömen an einer Platinkathode neben Spuren Azooxybenzol, Hydrazobenzol. Bestimmt man das Hydrazobenzol quantitativ nach Überführung in Benzidin, so findet man seine Menge innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmend mit derjenigen, welche nach dem Faradayschen Gesetz der aufgewendeten Strommenge entspricht.

Wir führen von den zahlreichen Versuchen, die sämtlich mit Diaphragma und platinierter Platinkathode von 110 qcm wirksamer Fläche ausgeführt wurden, folgendes an:

Kathodenlösung, 130 g Alkohol, 4 g $NaOH$, 5 g H_2O, 2·5 g Azooxybenzol. Rührung mit Wasserstoff. Stromstärke 0·12 Amp. mit Variationen von $\pm$ 0·02 Amp. Stromquantum: 0·5845 g Cu im Voltameter (31·8 g Cu = 46·0 g Hydrazobenzol aus Azooxybenzol = 1 F). Nach Versuchsschluss Lösung gelb. Mit Salzsäure stark sauer gemacht, am Rückflusskühler eine Stunde gekocht, mit viel Wasser verdünnt und über Nacht sich selbst in der Winterkälte überlassen. Es fielen 1·2 g Azooxybenzol, Schmelzp. 31° (also schwach verunreinigt). Durch einmaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 35°. Die Lösung wurde ausgeäthert, der Äther lieferte noch 0·17 g Azooxybenzol. Schmelzpunkt 34—35°. Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde eingeengt und alkalisch gemacht. Ergebnis 0·79 g Benzidin. Nach einmaligem Umkrystallisieren Schmelzp. 126—127° [1]). Angewandt 2·5 g Azooxybenzol.

[1]) Wie Löb früher schon zutreffend bemerkt hat, ist der üblicherweise angegebene Schmelzpunkt des Benzidins von 122° zu niedrig. Benzidin elektrolytisch rein gewonnen schmilzt bei 126—127°.



Zurückgewonnen 1·37 g. Verbraucht 1·13 g. 1·13 g Azooxybenzol liefern theoretisch 1·05 g Benzidin. Die aufgewandte Strommenge reichte aus um zu bilden $\frac{46·0}{31·8}\cdot 0·5845 = 0·845$ g Benzidin. Gefunden 0·79 g. Der kleine Verlust bei der wiedergefundenen Azooxybenzolmenge wie bei der isolierten Benzidinmenge ist bei der komplizierten Aufarbeitung unvermeidlich. Spuren Azobenzol färbten den aus dem Ätherauszug gewonnenen Anteil des Azooxybenzols schwach rotstichig.

Es wurde besonders untersucht, ob Azobenzol bei der Aufarbeitung nicht etwa verändert werde. Zu dem Ende wurden 2 g Azobenzol mit 50 ccm Alkohol, dem gleichen Volumen Wasser und 50 ccm konzentrierte Salzsäure eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurden 1·94 g Azobenzol, welche mit dem Ausgangsmaterial identisch am selben Thermometer bei 68° schmolzen, isoliert. Ein anderer Versuch mit 1 g Azobenzol 50 ccm Wasser, ebensoviel Alkohol und 25 ccm konzentrierter *HCl* bestätigte das Ergebnis, da 0·935 g des identischen Ausgangsmaterials (Schmelzp. 68°) zurückgewonnen worden. Nennenswerte Mengen Azobenzol werden also durch die Salzsäurewirkung nicht verändert.

Bei dieser Sachlage könnte Azobenzol nur dann Zwischenstufe der Reduktion Azooxybenzol-Hydrazobenzol sein, wenn es ein Körper von ähnlich grosser Reduzierbarkeit wie das Nitrosobenzol wäre. In diesem Falle würde seine Konzentration im Elektrolyten eine geringfügige bleiben, obwohl alles Azooxybenzol die Azobenzolstufe beim Übergang zu Hydrazobenzol passierte. Von einer solchen Reduktionsfähigkeit ist aber Azobenzol denkbar weit entfernt. Es ist ein schlechter Depolarisator. Die Potentiale einer platinierten Platinkathode sind bei gleicher Stromdichte, gleichem alkoholisch-alkalischen Elektrolyten und gleicher Wasserstoffrührung nahezu gleich tief, ob nun Azobenzol oder Azooxybenzol (zu gleicher Konzentration) darin gelöst ist. Die Ermittelung dieser Thatsache hat uns eine grosse Mühe verursacht, weil wir Wert darauf legten, mit der Kontrolle des Kathodenpotentials, während der Elektrolyse die Gewinnung einigermassen erheblicher Mengen umgesetzter Produkte zu vereinigen.

Die Untersuchung der Kathodenlösung nach Versuchsbeendigung auf ihren Gehalt an Hydrazobenzol und Azooxybenzol und der Vergleich des gebildeten Hydrazobenzols mit der Kupfermenge in einem vorgeschalteten Kupfervoltameter musste bei demselben azooxybenzolhaltigen Elektrolyten ausgeführt werden, dessen Zersetzung durch den Strom unter ständiger Beobachtung des Kathodenpotentials durchge-

führt worden war. Zu dem Ende wurde die Apparatur ausgebildet, welche Haber in der voranstehenden Abhandlung in Fig. 2, 3, 6 abgebildet und beschrieben hat. Es dürfte sich danach erübrigen, diese Beschreibung hier zu wiederholen, und es wird genügen zu bemerken, dass die Einzelheiten der Versuchsanordnung gerade in Rücksicht auf die hier geschilderten Versuche gewählt wurden, welche zeitlich den von Haber beschriebenen dynamischen Studien am Nitrobenzol vorausgingen. Dass sodann im gleichen Apparat unter völlig gleichen Bedingungen auch Azobenzol reduziert und die dabei gebildeten Mengen an Hydrazobenzol mit den Angaben des Kupfervoltameters verglichen und diese Daten nebst den Potentialmessungen mit den analogen Ermittelungen beim Azooxybenzol in Parallele gestellt wurden, schien das beste Mittel die Frage mit Sicherheit zu entscheiden. Die Variation der Stromdichte war dabei naturgemäss nur in engen Grenzen möglich. Stromstärken von erheblich unter 0·1 Amp. liefern in den natürlichen Grenzen der Versuchszeit zu wenig umgesetzte Produkte. Ströme von höherer Grössenordnung entwickeln Wasserstoff, weil die Reduktionsfähigkeit des Azooxybenzols nicht ausreicht, ein Senken des Potentials bis zum Punkte der Gasblasenbildung zu hindern.

Beiläufig sei hier darauf hingewiesen, dass es irrig ist, anzunehmen, dass bei der Elektrolyse ohne Wasserstoffentwickelung in Alkali nur Sauerstoffentziehung und nicht Wasserstoffaddition an einem reduzierbaren Körper eintritt. Alle unsere Versuche widerlegen diese überraschende Anschauung, die Löb (loc. cit.), sofern wir ihn richtig verstehen, zu vertreten scheint, und zwar verführt durch den in Habers voranstehender Abhandlung beleuchteten Irrtum, dass in der Dynamik der Reduktion nur Natriumwirkungen und nicht Wasserstoffwirkungen oberhalb des Potentials der Blasenbildung möglich seien.

Von dem umfänglichen Zahlenmaterial, das wir in Verfolg dieser Versuche zusammengetragen haben, wird es genügen, folgende physikalische Daten einiger Schlussversuche wiederzugeben. Dass das chemische Ergebnis beim Azooxybenzol in einer Hydrazobenzolbildung gemäss dem Faradayschen Gesetz bestand, ist bereits eingehend zuvor dargethan worden, und es sei noch betont, dass sich dasselbe beim Azobenzol fand, wie übrigens nicht anders zu erwarten war. Beispielsweise lieferte ein Versuch, bei welchem das Potential von — 0·99 Volt gegen die Dezinormalelektrode festgehalten wurde, während 153·5 g einer Lösung von 2·5 g Azobenzol, 130 g Alkohol und 35 g Natronlauge (aus 35 Gewichtsteilen $NaOH$ und 45 Gewichtsteilen H_2O), als Kathodenlauge dienten, 1·476 g Benzidin, das nach dem Umkrystallisieren bei 125° schmolz,

während 0·571 g Azobenzol zurückgewonnen wurden. Dabei betrug die Stromstärke anfangs 0·23 Amp. und wurde allmählich auf 0·1 Amp. verkleinert, der rührende Wasserstoffstrom hatte eine konstante Geschwindigkeit (4 Blasen pro Sekunde). Das Stromquantum entsprach 0·549 g Kupfer im Voltameter. 0·549 g *Cu* entsprechen $\frac{92 \cdot 0}{31 \cdot 8} \cdot 0 \cdot 549 = 1 \cdot 59$ g Hydrazobenzol oder Benzidin aus Azobenzol, während 1·476 isoliert wurden.

Der verbleibende Rückstand an Azobenzol berechnet sich zu 0·93 g, während 0·571 g isoliert wurden, wobei wieder die Schwierigkeit zu berücksichtigen ist, die letzten Mengen solcher organischer Körper quantitativ aus den Lösungen zu sondern.

Was nun die Potentiale anlangt, so wurde bei zwei parallelen Schlussversuchen folgendes gefunden:

Im Kathodenraum befanden sich jeweils 150 ccm alkoholischer Natronlauge (300 g Alkohol, 35 g Natron, 45 g Wasser), in welcher 1½ g Azo-, bezw. Azooxybenzol gelöst waren. Für die Azobenzollösung betrug die Differenz gegen die Decinormalelektrode bei 20° und 0·1 Amp., während der ersten 0·08 Amp. Stunden — 1·07 Volt, für die Azooxybenzollösung — 1·05 Volt. Bei 50° [1]) und 0·2 Amp. zeigte die Kathode fast genau identisch 1·05 bis 1·06 Volt. Die Verschiebung des Fadenhebers lehrte, dass die Potentiale längs der Kathodenfläche nur verschwindende Abweichungen besassen. Azo- und Azooxybenzol stehen einander im Molekulargewicht (182 bezw. 198) recht nahe. Ihre depolarisierenden Vermögen sind, wie die Zahlen lehren, sehr wenig verschieden. Der Unterschied ist so klein, dass Azobenzol, wenn es entstände, auch greifbare Konzentration im Elektrolyten erreichen müsste.

Dass ein anderes Kathodenmaterial ein anderes Ergebnis bedingen würde, ist nicht eben wahrscheinlich. Insbesondere ist zu beachten, dass auch Beobachtungen rein chemischer dagegen sprechen, dass Azooxybenzol in wässerigem alkoholischen Alkali oder verwandten Elektrolyten zu Azobenzol reduziert werden kann. Alexejeff [2]), welcher das Azooxybenzol zu Azobenzol reduziert zu haben glaubte, hat diese Angabe später in einer wenig beachteten Notiz ausdrücklich als irrig zurückgenommen. So bleibt die Wahl, entweder anzunehmen, dass der Übergang vom Azooxybenzol zum Hydrazobenzol:

$$(C_6H_5N)_2O + 4H = (C_6H_5NH)_2 + H_2O$$

[1]) Nur die Zelle, nicht die Decinormalelektrode befand sich bei 50°, die Decinormalelektrode hatte Zimmertemperatur.

[2]) Kritische Zeitschr. f. Chemie 1867, 33, siehe auch Werigo, Lieb. Ann. **165**, 203 (1873).

in einer gleichzeitigen Aufnahme von vier Wasserstoffen besteht, oder wenn man diese wenig ansprechende Anschauung ablehnt, ein Zwischenprodukt zu postulieren, dem vielleicht die Formel eines Oxyhydrazobenzol:

$$C_6H_5NH - N(OH)C_6H_5 \text{ oder } C_6H_5\overset{H_2}{N} = \overset{O}{N}C_6H_5$$

zukommen könnte. In der That würde ein solcher Körper, wenn er die Eigenschaft grosser Reduzierbarkeit besässe, die elektrochemischen Beobachtungen gut erklären. Ganz analog dem Nitrosobenzol würde er im Elektrolyten niemals eine sehr kleine Konzentration überschreiten. Durch Reduktionsprozesse würde er also nicht darstellbar sein, solche müssten vielmehr notwendig stets sein Reduktionsprodukt des Hydrazobenzols an seiner statt liefern. Aber die geringe Konzentration, mit der er auftritt, brauchte nicht zu hindern, dass er zum sehr geringen Teil der typischen Reaktion des analogen Phenylsulfon-Hydrazobenzols[1])

$$C_6H_5NH - \underset{(SO_2C_6H_5)}{\underset{|}{N}}C_6H_5$$

unterläge, das nach Hantzsch und Glogauer Azobenzol neben Benzolsulfinsäure mit Alkali liefert. Das spurenweise Auftreten von Azobenzol bei der elektrolytischen Reduktion von Azooxybenzol wäre damit befriedigend erklärt, wenngleich nicht zu leugnen ist, dass es auch dadurch gut gedeutet werden kann, dass die vorsichtigste Arbeit niemals Luftspuren ganz ausschliesst, welche etwas von dem in alkoholischer Lösung äusserst oxydablen Hydrazobenzol in Azobenzol überführen. Nichts ist in der That wichtiger, als das Hydrazobenzol mit thunlichster Eile in Benzidin umzulagern und alle umständlichen Operationen, welche den Elektrolyten nach seiner Entfernung aus dem Zellraum mit Luft in Berührung kommen lassen, zu vermeiden, wenn man nicht ganz irrige Ergebnisse betreffs des Azobenzols erwarten will.

Die Formel des hypothetischen Oxyhydrazobenzols[2]) soll nicht näher erörtert werden, nur sei angemerkt, dass die Konstitution

$$C_6H_5-\overset{H}{N} = \overset{H}{N}C_6H_5 \quad (\text{beide } N \text{ über } O \text{ verbunden})$$

wohl kaum erwartet werden darf. Denn es würde nicht recht erklärlich

[1]) Hantzsch und Glogauer, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, III, 2555.

[2]) Herr Bamberger hat es auf die briefliche Nachricht von den hier dargelegten Beobachtungen freundlichst unternommen, nach dem Oxyhydrazobenzol zu suchen, dessen mögliche Existenz er, wie er uns schreibt, bereits früher in den Kreis seiner Erwägungen gezogen hat.

sein, warum ein solcher Körper ausserordentlich reduktionsfähig ist, wenn sein Dehydroprodukt $C_6H_5N - NC_6H_5$ (mit Brücke $\diagdown O \diagup$) es nicht ist[1]).

Nach den vorstehenden Darlegungen ist die Auffassung des Azobenzols als eines Reduktionsproduktes des Azooxybenzols nicht haltbar, und es tritt die zweite Möglichkeit in den Vordergrund, dass es durch irgend eine sekundäre Reaktion der sechs im Reaktionsschema festgelegten Körper: Nitrobenzol, Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin, Azooxybenzol, Hydrazobenzol, Anilin entsteht. Die Aufmerksamkeit richtet sich zunächst auf die beiden Möglichkeiten:

$$2C_6H_5NHOH = C_6H_5N = NC_6H_5 + 2H_2O$$
$$C_6H_5NO + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N = NC_6H_5 + H_2O.$$

Aber keine von beiden Reaktionen reicht aus, um die Entstehung von Azobenzol durch den elektrischen Strom zu erklären, welche eine ebenso glatte wie ausgiebige Bildungsweise darstellt, so dass sie von Elbs[2]) zu einem elektrochemischen Schulversuch gemacht werden konnte. Die erste Reaktion — die Wasserabspaltung aus Phenylhydroxylamin — ist von Bamberger, dem wir die Durchforschung der Alphylhydroxylamine verdanken, als eine mögliche aber geringfügige gelegentlich beobachtet worden. Der normale Umsatz des Phenylhydroxylamins in alkoholischem Kali liefert, wie bereits früher zitiert wurde, Azooxybenzol neben Anilin. Da nun das Anilin selbst bei der elektrolytischen Reduktion in Alkalilösung an einer Platinkathode nur in sehr geringer Menge entsteht, so ist offenbar jener Anteil des Phenylhydroxylamins, welcher nicht mit Nitrosobenzol reagiert, sondern durch das Lösungsmittel zerlegt wird, recht gering und eine Azobenzolbildung aus dieser Ursache kann nicht über die Grenzen geringer Spuren hinausgehen. Die zweite Reaktion, die Vereinigung von Nitrosobenzol und Anilin aber in den Vordergrund zu schieben, geht hier aus mehreren Gründen nicht an. Erstlich entstehen beide Körper nur in sehr kleiner Konzentration bei der elektrolytischen Reduktion, sodann bekunden die Körper keine Neigung, die ihnen in essigsaurer Lösung eigene Fähigkeit der Azobenzolbildung in alkoholisch wässerigem Alkali zu bethätigen. Noch weniger wird man eine reichliche Azobenzolbildung, wie die elektrolytische Reduktion sie erreichen lässt, auf die Thatsache zurückführen

[1]) Dass Azooxybenzol die symmetrische Formel $C_6H_5N - NC_6H_5$ (mit Brücke $\diagdown O \diagup$) wirklich besitzt, ist ja übrigens eine zwar wahrscheinliche aber wohl nicht unzweideutig erwiesene Sache.

[2]) Öttels elektrochemische Übungsaufgaben, Halle 1897, S. 48.

wollen, dass bei der Zerlegung von Nitrosobenzol mit Alkali neben Azooxybenzol kleine Mengen Azobenzol (und Carbylamin) sich bilden, denn hier vermengen sich drei Momente, um diese Quelle der Azobenzolbildung zu einer dürftigen zu machen. Die Thatsache, dass der Zerfall des Nitrosobenzols nur wenig Azobenzol liefert, die Unpromptheit dieses Zerfalls, welcher riechbare Mengen Nitrosobenzol stundenlang fortbestehen lässt und die sehr kleine Nitrosobenzolkonzentration, welche im Elektrolyten bestehen kann.

Die bekannten Umsetzungen der sechs Körper im Reaktionsschema sind damit erschöpft, und man kommt zu dem Resultat, dass sie zwar die Möglichkeit für das Auftreten eines schwach azohaltigen Azooxybenzols genügend begründen, wie Haber dies bei seiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand beschrieben hat, aber nicht zulangen, die Elbssche Vorschrift zur Azobenzoldarstellung in ihrem Erfolge zu erklären.

Es schliesst sich die dadurch entstehende Lücke indessen durch eine neue Reaktion, die in der Oxydation des Hydrazobenzols durch Nitrobenzol besteht. Diese Einwirkung des Nitrobenzols auf alkoholisch-neutrale Lösung von Hydrazobenzol ist sehr gering, die Einwirkung auf ammoniakalische Lösung schwach, auf alkalische prompt und fast völlig quantitativ.

Der Umsatz geschieht nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_5NO_2 + 3C_6H_4NH - NHC_6H_5$$
$$= C_6H_5N \underset{\diagdown O \diagup}{—} NC_6H_5 + 3C_6H_5N_2C_6H_5 + 3H_2O.$$

Diese Gesamtformel wird deutlicher, wenn man das Verhalten des Nitrosobenzols studiert. Wir fanden, dass auch dieses die gleiche Oxydationswirkung übt:

$$2C_6H_5NO + C_6H_6NH - NHC_6H_5$$
$$= C_6H_5N \underset{\diagdown O \diagup}{—} NC_6H_5 + C_6H_5N = NC_6H_5 + H_2O,$$

und wir dürfen diese Wirkung des Nitrosobenzols im Hinblick auf die Thatsache, dass erstens Nitrosobenzol bei Reduktion in Phenylhydroxylamin übergeht, zweitens Phenylhydroxylamin in höchst prompter Reaktion mit Nitrosobenzol Azooxybenzol bildet, auflösen in[1]):

[1]) Einen prägnanten Beweis für die Richtigkeit dieser Darlegung bildet eine Beobachtung, welche mir Bamberger brieflich mitteilt, und die ich der Korrektur beifüge. Bamberger schreibt, er habe bereits vor zwei Jahren beobachtet, dass Nitrosobenzol in rein alkoholischer alkalifreier Lösung Hydrazobenzol zu Azobenzol



$$C_6H_5NO + C_6H_5NO + C_6H_5NH - NHC_6H_5$$
$$= C_6H_5NHOH + C_6H_5NO + C_6H_5N = NC_6H_5 + H_2O.$$
$$\searrow \swarrow$$
$$C_6H_5N - NC_6H_5.$$
$$\diagdown O \diagup$$

Damit ist auch die Wirkungsweise des Nitrobenzols klar, von welchem ersichtlich das neue Molekül bis zum Phenylhydroxylamin reduziert wird und mit dem zweiten zusammentritt, sobald dieses durch Verlust eines Sauerstoffs zu Nitrosobenzol geworden ist.

Physikalisch chemisch ist die Reaktion überaus natürlich, da wir im Nitro- und Nitrosobenzol zwei Körper — und zwar nur diese im Reaktionsschema der Reduktion — besitzen, welche stark reduzierbar sind, während das Hydrazobenzol äusserst oxydabel ist und schon durch Luftsauerstoff bekanntlich Azobenzol liefert.

Den Nachweis für diese Reaktionsformeln haben wir folgendermassen erbracht. Zunächst wurden Hydrazobenzol in 25 ccm Alkohol unter Zusatz von 5 ccm 10 prozentiger wässeriger Natronlauge heiss gelöst, während ein Wasserstoffstrom durch das Versuchsgefäss ging. Die Lösung färbte sich dabei spurenweis gelblich. Darauf wurde mittels Tropftrichter unter dauerndem Luftabschluss und bei ständigem Überleiten von Wasserstoff Nitrobenzol zugefügt. Die Farbe schlug in der heissen Lösung fast momentan in rot um. Es wurde noch kurze Zeit gekocht, darauf die Hauptmenge des Alkohols im Wasserstoffstrome abgetrieben, Salzsäure zugefügt und — immer unter einer Wasserstoffatmosphäre — am aufgerichteten Kühler erhitzt. Nach dem Abkühlen fand sich neben etwas unverändertem Nitrobenzol ein Gemenge von Azo- und Azooxybenzol aber kein Anilin, Benzidin oder Hydrazobenzol. Letzteres war also vollständig oxydiert worden. Angewandt waren 1·51 g Hydrazobenzol und 1·35 g Nitrobenzol, während die Reaktionsgleichung 0·69 g Nitrobenzol verlangt. Dem entsprechend war Nitrobenzol übrig geblieben. Der Versuch wurde unter Verwendung von 4·12 g Hydrazobenzol einer etwas grösseren Menge Alkohol und 10 ccm 10 prozentiger Natronlauge wiederholt. Diesmal wurde die theoretische Menge von 1·83 g Nitrobenzol zugefügt. Hier verblieben keine nachweisbaren Mengen

---

oxydiert, während es dabei quantitativ in Phenylhydroxylamin übergeht. 1·2 g Hydrazobenzol und 0·7 g Nitrosobenzol setzten sich im Sinne dieser Reaktion binnen 15—20 Minuten um. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist somit zwar viel kleiner als in heissem alkoholischen Alkali, aber doch ansehnlich. Für den im Text erläuterten Fall elektrolytischer Azobenzolbildung fällt das Schwergewicht natürlich auf das Verhalten des Nitrobenzols und nicht auf das des Nitrosobenzols.

Haber.



Nitrobenzol unverändert, während im Endprodukt eine sehr kleine Menge Benzidin sich fand. Anilin war nicht in fassbarer Menge vorhanden. Fast ganz vollständig waren die zugesetzten Mengen in Azo- und Azooxybenzol übergegangen, und es resultierte ein an beiden gemischtes Präparat im Gewichte von 4·82 g, typisch ähnlich jenem Produkt, das die Elektrolyse nach Elbs liefert. Die theoretische Ausbeute aus 4·12 g Hydrazobenzol und 1·83 g Nitrobenzol beträgt 5·25 g. Eine quantitative Scheidung beider Körper erwies sich als unthunlich, doch konnte einerseits Azobenzol durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol bis zum Schmelzpunkt 66°, anderes Azooxybenzol bis zu dem Schmelzpunkt 34° gereinigt werden. Schliesslich wurde in gleicher Weise 1 g Hydrazobenzol, welches unter Zusatz eines ccm 10 %iger Natronlauge in 25 ccm Alkohol gelöst war, im Wasserstoffstrome heiss mit der grünen Lösung von 1·15 g Nitrosobenzol in 25 ccm Alkohol versetzt, wobei ebenfalls sofort die rote Farbe des Azo-Azooxybenzolgemisches in der Lösung auftritt. Nachdem im Wasserstoffstrome Hydrazobenzol durch Salzsäure umgelagert war, wurden 1·85 g Azo- + Azooxybenzol isoliert, während theoretisch 2·05 g sich hätten ergeben können. Spuren Benzidin konnten als einziges Nebenprodukt erwiesen werden. Das isolierte Gemenge von Azo- und Azooxybenzol liess sich qualitativ durch Wasserdampf scheiden, wobei zuletzt reines, hellgelbes Azooxybenzol vom Schmelzpunkt 35½° zurückblieb, während die ersten übergehenden Anteile noch umkrystallisiert wurden und dann den Schmelzpunkt reines Azobenzols besassen.

Die übliche Arbeitsweise nach der Elbsschen Vorschrift erklärt sich nun so: Die Stromdichte wird so hoch gewählt, das Potential der Kathode also so tief hinabgedrückt, dass die Reduktion des Nitrobenzols nicht beim Azooxybenzol halt macht, sondern begünstigt durch die hohe Temperatur des Elektrolyten bis zum Hydrazobenzol fortschreitet. Dieses wird in prompter Reaktion durch das in der Kathodengrenzschicht durch den dichten Strom verarmte, in der Flüssigkeitsmasse der Kathode aber noch reichlich vorhandene Nitrobenzol zu Azobenzol, während das Nitrobenzol bei dieser Reaktion selbst Azooxybenzol bildet. So erklärt sich die Elbssche Angabe, die wir durchaus bestätigen können, dass nach dem Verschwinden des Nitrobenzols, wenn die Lösung sich aufhellt und gelbrot wird, Azobenzol neben Azooxy- und Hydrazobenzol im Elektrolyten sich befindet. Liessen sich die Stromverhältnisse so treffen, dass gerade drei Moleküle Nitrobenzol zu Hydrazobenzol würden, ohne dass eine gewisse Menge des Nitrobenzols nur bis zum Azooxybenzol reduziert würde, so könnte man erwarten, dass dem Aufwand von 15 F Verschwinden von fünf Molekülen Nitrobenzol entspräche, während ein

Gemenge von drei Molen Azobenzol mit einem Mol Azooxybenzol, entsprechend $26^1/_2$ % Azooxybenzol und $73^1/_2$ % Azobenzol, entstände. Das Nitrobenzol wäre dann bereits verbraucht, wenn die Strommenge nur $^3/_4$ jenes Quantums von $20\,F$ erreicht, das für den Übergang von fünf Molen Nitrobenzol in Azobenzol nach:

$$2C_6H_5NO_2 + 2(4\,F) = C_6H_5N = NC_6H_5$$

sich berechnet. Nun lässt sich dieser Grenzfall naturgemäss nicht genau verwirklichen, aber das Nitrobenzol zeigt sich in der That bereits früher verbraucht, ehe die Strommenge $4\,F$ pro ein Mole Nitrobenzol erreicht. In der Elbsschen Vorschrift ist nun ein Stromverbrauch vorgesehen, welcher diese $4\,F$ übersteigt. Seine Funktion besteht in der Hydrazobenzolbildung, für welche bei der hohen Temperatur des Elektrolyten wesentlich das Azooxybenzol das Material zu liefern scheint. Der Unterschied der reduzierenden Vermögen des Azo- und Azooxybenzols ist zwar von uns an Platin bei niedrigeren Temperaturen gering gefunden worden, aber es mag ebenso das Elbssche Kathodenmaterial (Nickel) wie die höhere Temperatur das Verhältnis ein wenig verschieben, so dass die Azooxybenzolreduktion relativ etwas günstigere Bedingungen findet. Man erhält nun, wie noch betont sei, sowohl aus Azooxybenzol wie aus Azobenzol Hydrazobenzol, das nach Versuchsschluss nach Elbs Vorschrift durch einen Luftstrom in Azobenzol zurückgeführt wird und dessen Ausbeute auf die von Elbs angegebenen 80—90 % hebt.

Mag sich in den Nebenpunkten hier noch ein und anderes Moment einflechten lassen, so darf doch die alkalische Nitrobenzolreduktion durch den Strom damit als aufgehellt gelten. Insbesondere sind über die Azobenzolbildung alle Daten im Einklang, wenn wir von einer beiläufigen Bemerkung Löbs absehen, der in ammoniakalischer Lösung Nitrobenzol zu Azobenzol reduzierte, d. h. unter Verhältnissen, unter denen die von uns hier erläuterte Reaktion nur recht schwach vor sich geht. Indessen ist bei diesem Versuche jedenfalls irgend eine Komplikation untergelaufen, denn wie bereits eingangs angedeutet, liefert eine Kathodenlösung von 10 g Nitrobenzol, 140 ccm Alkohol, 60 ccm Ammoniak und 10 g Chlorammon, an einer Bleischlange von 3·2 qdm Oberfläche als Kathode bei 12°, 4·5 bis 4·8 Amp. und 4·9 Amp. Stunden, Phenylhydroxylamin und Azooxybenzol neben Spuren Azobenzol. Die isolierten Anteile betrugen an ersterem beispielsweise 1·38 g, an letzterem, und zwar an fast völlig reinem, bei 35° schmelzendem Produkt 1·57 g. Die Aufarbeitung geschah durch Ausziehen mit viel Äther, Abtreiben des Atheralkohols im Vakuum, Versehen des Rückstandes mit Ligroin, welches Phenyl-β-hydroxylamin zurücklässt, wie früher beschrieben. Durch Ab-

treiben des Ligroins gewinnt man dann das Azooxybenzol, das aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Die Reaktion des Nitrobenzols mit dem Hydrazokörper spielt jedenfalls auch eine wichtige Rolle bei der Bildung anderer symmetrischen Azokörper, sofern diese durch Elektrolyse in der Hitze mit starkem Strom in alkalischen Elektrolyten gewonnen werden. Doch ist natürlich ein abschliessendes Urteil über den Mechanismus bei den einzelnen substituierten Nitrokörpern nicht möglich, solange nicht bei einem jeden dieser Körper die vergleichsweise Reduzierbarkeit des Azooxy- und Azokörpers und die übrigen Sekundärreaktionen der im Reduktionsschema — analog dem Nitrobenzolschema — vorkommenden Körper geprüft ist. Die Löbschen Synthesen[1]) gemischter Azokörper bilden beispielsweise einen nachdrücklichen Hinweis auf die Möglichkeit, dass bei substituierten Nitrobenzolen, die beim Nitrobenzol und seinen Reduktionsprodukten zurücktretenden Sekundärreaktionen sehr in den Vordergrund gelangen können.

Es wäre nun noch einiger Beobachtungen zu gedenken, die Möller[2]) über das Auftreten von Karbylamin bei der Elektrolyse alkoholisch alkalischer Nitrobenzollösungen gemacht hat.

Möller arbeitet ohne Diaphragma mit Platinelektroden und elektrolysiert z. B. 25 g Nitrobenzol, 40 g $NaOH$, in 50 g H_2O und 350 g Alkohol gelöst, bei 7—8 Volt mit 9—10 Amp. pro qcm unter Erwärmung auf 60—70° (während der Tagesstunden) 36 Stunden lang. Er beobachtet riechbare Mengen Karbylamin und schreibt sie Anodenvorgängen zu. Wir möchten uns nicht gegen die Anschauung wenden, aber wir wünschen, auf eine Beobachtung hinzuweisen, die Möller nicht beachtet hat, und die schon zuvor angezogen worden. Nitrosobenzol liefert nämlich mit alkoholischem Alkali neben Azooxybenzol und etwas Azobenzol auch ein wenig Karbylamin, und so wäre spurenweise Bildung auch aus Kathodenprodukten nicht absolut auszuschliessen. Insbesondere aber ist hier Wert zu legen auf den Umstand, dass eine Lösung von Natriumäthylat bei Zusatz von Nitrobenzol dieses in der Siedehitze unter Bildung noch ungenügend geklärter Körper zerlegt, während ein äusserst intensiver Geruch nach Karbylamin die gleichzeitige Bildung dieses Körpers verrät.

Die Möglichkeit, dass bei der Elektrolyse gelegentlich aus solcher rein chemischen Wirkung des Lösungsmittels auf das Nitrobenzol Kar-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 456 (1899).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 463 (1899).



bylaminspuren auftreten, ist somit nicht von der Hand zu weisen, und wenn wir auch dem Punkte keine besondere Aufmerksamkeit zugewandt haben, so können wir aus dem Beobachtungsjournal feststellen, dass öfters das Auftreten sehr kleiner Mengen übel riechender Produkte bei Elektrolyse mit Diaphragma verzeichnet ist.

Es ist in Sonderheit im Möllerschen Falle nicht zu übersehen, dass er seine Versuche 36 Stunden ausdehnte, offenbar indem er sehr kleine Stromstärken verwandte. Auch eine langsame und geringe Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Nitrobenzol vermag aber in einem so ausgedehnten Zeitraum namentlich in der Wärme wohl als Ursache für das Auftreten riechbarer Karbylaminspuren gedacht werden.

Es sei noch angemerkt, dass in Gegenwart von platiniertem Platin, bezw. Platinmohr die Wirkung alkoholischen Alkalis auf das Nitrobenzol soweit katalytisch beschleunigt ist, dass nur eine Lösung von Ätznatron in Alkohol und gewöhnliche Temperatur nicht eine solche von wasserfreiem Äthylat in der Hitze nötig ist, um langsame, aber deutliche Karbylaminbildung zu veranlassen. Es ist davon bereits in der voranstehenden Abhandlung von Haber gehandelt worden. Hier sei noch angefügt, dass dabei von fassbaren Produkten Azooxybenzol erhalten wurde. Wir haben bei diesem Anlass zu ermitteln versucht, ob gleichzeitige Gegenwart von Wasserstoff eine weitergehende Reduktion bewirkt, ob man also durch Rühren einer Lösung von Ätznatron und Nitrobenzol in Alkohol bei Gegenwart von Platinmohr mit Wasserstoff kleine Mengen Hydrazobenzol erhält. Wir sind aber noch nicht zu definitiver Bejahung gelangt. Die Frage hat Interesse im Anschlusse an eine Betrachtung, welche Haber früher über den Zusammenhang von Reduktionsgeschwindigkeit und Kathodenpotential angestellt hat. Diese Betrachtung ging dahin, dass das Potential die Geschwindigkeit der Reduktion bestimmt, und sie ist inzwischen durch die voranstehende Habersche Arbeit bis zur mathematischen Formulierung fortentwickelt und durch ein umfängliches Material an Messungen belegt worden. Unter diesen Umständen ist es nicht von Belang, ob eine Thatsache, die als qualitatives Merkmal für diesen Zusammenhang früher angesprochen wurde, anders deutbar ist. Aber wir wollen der Ordnung wegen nicht unterlassen, auf eine solche mögliche abweichende Deutung in einem Punkte hinzuweisen. Es handelt sich um den Umstand, dass bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkalisch alkoholischer Lösung bei hohen Potentialen Spuren Hydrazobenzol und Anilin auftreten. Hier kann man nun, wie Haber früher gethan hat, annehmen, dass Phenyl-β-hydroxylamin spurenweise zu Anilin reduziert wird; man kann aber auch diese kleinen Anilin-

anteile dadurch erklären, dass Phenyl-β-hydroxylamin zu einem sehr geringen Anteile nicht mit Nitrosobenzol Azooxybenzol bildet, sondern nach der Gleichung:

$$3C_6H_5NHOH = C_6H_5N \underset{\diagdown O \diagup}{-} NC_6H_5 + C_6H_5NH_2$$

zerfällt, die seine Veränderung in alkalischer Lösung darstellt.

Was die Hydrazobenzolspuren anlangt, so ist freilich kein Zweifel, dass bei der Reduktion des Nitrobenzols unterhalb des Potentials, welches eine — der bescheidenen Löslichkeit des Azooxybenzols gemäss — konzentrierte alkoholisch alkalische Azooxybenzollösung an platiniertem Platin beim Durchrühren mit Wasserstoff aufweist, Bildung wohl nachweisbarer Mengen Hydrazobenzol stattfindet. Wenn wir aber die Nitrobenzolreduktion bei höheren Potentialen ausführen, ist die Bildung experimentell nachweisbarer Mengen nicht sicher. Die damit gegebene Grenze liegt sehr nahe bei dem Punkt von —0·93 Volt, den Haber früher bei der Nitrobenzolreduktion festhielt. Es treten allerdings bei der von Haber beschriebenen färberischen Methode des Benzidinnachweises letzte feinste Spuren noch bei höheren Potentialen auf, aber wir möchten darauf kein grösseres Gewicht legen. Wir haben bei der Behandlung von Azooxybenzol und Azobenzol mit Salzsäure gefunden, dass zwar keine nennenswerte Veränderung unter Bedingungen eintritt, bei denen Hydrazobenzol sich vollständig umlagert, aber wenn man die Salzsäure nach Entfernung des Azo- und Azooxybenzols mit der von Haber beschriebenen färberischen Methode auf Benzidin prüft, so bekommt man nicht ein absolut negatives Resultat, sondern man findet eine nicht deutliche, aber doch eben wahrnehmbare Färbung der Baumwolle, welche es unthunlich macht, die letzten feinsten Spuren einer Färbung in einer mit Salzsäure nach Beendigung der Elektrolyse erbitzten Kathodenlauge auf Hydrazobenzolbildung während der Elektrolyse, bestimmt zu deuten. Nun ist es zwar an und für sich klar, dass die Grenze der Nachweisbarkeit sich irgendwo finden wird, gleichviel ob die Reduktion zu weit hydrierten Stufen bei hohen Potentialen bildlich gesprochen wirklich einfriert oder nur äusserst langsam wird. Um aber wenigstens beim Potential des stromlosen platinierten Platins in Gegenwart elementaren Wasserstoffs von Atmosphärendruck in alkoholisch alkalischer Azooxybenzollösung zu einem ganz sicheren Resultat zu kommen, haben wir die Einwirkung von elementarem Wasserstoff auf Azooxybenzol und Nitrobenzol in Gegenwart von Platinmohr zum Gegenstand von Versuchen gemacht, auf die später noch eventuell zurückzukommen ist.

Als Ergebnis dieser Arbeit lässt sich sagen:

1. Phenylhydroxylamin entsteht bei elektrolytischer Reduktion des Nitrobenzols in ammoniakalischer Lösung mit ansehnlicher Stromausbeute.

2. Die Rolle des Azobenzols bei der Nitrobenzolbildung wird aufgeklärt, indem gezeigt wurde, dass es wesentlich der Reaktion:

$$2\,C_6H_5NO_2 + 3\,C_6H_4NH{-}NHC_6H_5 = 2\,C_6H_5N \underset{\diagdown O \diagup}{-} NC_6H_5 + 3\,C_6H_5N = NC_6H_5$$

seinen Ursprung verdankt, und dass es nicht durch Reduktion von Azoxybenzol sich bildet.

3. Die Haberschen Darlegungen über den Reduktionsmechanismus in alkalischer Lösung von Nitrobenzol werden bestätigt.

Karlsruhe, 27. November 1899.

Chemisch-Technisches Institut der Techn. Hochschule.

Die Gefriermethode in verdünnten Lösungen und die Theorie der Lösungen.

Von

Meyer Wildermann.

In Band **27**, 617 (1898) dieser Zeitschrift erschien eine sehr interessante Abhandlung von Professor Raoult, die mich veranlasst, diese Zeilen zu schreiben. In dieser erwähnt er meine Arbeit, diese Zeitschr. 1894, scheint aber meine Arbeiten: „Über die wahre und scheinbare Gefriertemperatur und die Gefriermethoden", diese Zeitschr. 1896, S. 63, sowie meine Abhandlung: „On the real and apparent freezingpoints and the freezing point methods", Phil. Mag. Dezember 1897, ganz übersehen zu haben. Nicht darum erwähne ich diese meine Abhandlungen, weil ich dort eingehend theoretisch und experimentell gezeigt habe, wie man das Gleichgewicht bei den Gefrierpunkten bis 0·00002°—0·00004° genau einrichten kann, sondern weil ich dort den ganzen Gegenstand auf eine Grundlage gestellt habe, die einem jeden sorgfältig prüfenden Manne das Mittel in die Hand giebt, aus den widersprechendsten Daten, die mit verschiedenen Methoden erhalten wurden, die richtigen von den unrichtigen zu unterscheiden und so sich von den Behauptungen eines jeden Experimentators unabhängig zu machen. Alle Regeln, die nötig sind, um den Fehler einer jeden Methode aus den Daten, die in der Beschreibung einer jeden Methode gewöhnlich enthalten sind, zu berechnen, sind dort gegeben worden. Aus dieser Arbeit hätte Raoult ersehen müssen, dass der Fehler der Loomisschen (älteren[1]) Methoden infolge des Gleichgewichtes allein in die Tausendstelgrade hineinläuft, also, dass wenn sie für konzentriertere Lösungen auch gut sein mögen, sie in verdünnten Lösungen ungeeignet sind, zuverlässige und richtige Resultate zu liefern. Trotz der wohlwollenden Meinung des Herrn Prof. Raoult über meine Arbeit von 1894, für die ich ihm sehr dankbar bin, sei es mir doch erlaubt, mich von seiner Ansicht, dass meine Resultate und die Loomisschen von 1893 übereinstimmen, zu dissociieren. In der That unterscheiden sich

[1]) Soeben ist eine neue Abhandlung von Loomis erschienen. Siehe Anhang.

die Loomisschen Werte bei den Nichtleitern von den meinigen um ca. 10 bis 15 % (siehe später Tabelle I), und dieser Unterschied scheint mir gross genug zu sein, um von einer Verschiedenheit unserer Resultate sprechen zu dürfen[1]). Was mich aber veranlasst, diese Zeilen zu schreiben, ist Raoults Interpretation seiner eigenen Daten, und da seine Resultate mit den meinigen übereinstimmen, so kann seine Interpretation auch als eine solche der meinigen gleichzeitig aufgefasst werden. Raoult wird daher mir wieder verzeihen müssen, dass auch hier ich mich von seiner Interpretation dissociieren muss.

Nach den vielen Polemiken, die seit 1893 Platz genommen haben und den Leser mehr verwirrten, als aufklärten, hat die Wahrheit sich doch durchgerungen, und eine kurze Übersicht wird hier nicht ohne Nutzen sein.

Im Jahre 1893 erhielt Jones mit dem $^1/_{1000}$°-Thermometer und mit einer Methode, die später die Grundlage der weiteren Entwickelung der Gefriermethode bildete, molekulare Depressionen für Nichtleiter, die um ca. 10 bis 15 % grösser als normale waren. Etwas später, Anfang des Jahres 1894, veröffentliche Loomis in Wied. Ann. seine Resultate, die er mit dem $^1/_{100}$°-Thermometer erhalten hat und mit einer Methode, die in vielen Stücken einen Fortschritt darstellte, die für dieselben Nichtleiter molekulare Depressionen gaben, die um ca. 10 % kleiner als normale waren. Im Jahre 1894 erhielt ich mit dem $^1/_{1000}$°-Thermometer und einer Methode, die während eines Jahres nur auf ihre Fehlerquellen empirisch von Lewis und dann von mir studiert wurde und die Gefrierpunkte bis zu 0·0001° konstant lieferte (siehe Schluss in meiner Abhandlung: „Über die wahre und scheinbare Gefriertemperatur etc.“, diese Zeitschr. 1896) für dieselben Nichtleiter normale Werte, also wie es die van't Hoffschen Ableitungen erforderten. Etwas später veröffentlichte Abegg seine Resultate, die er mit dem $^1/_{100}$°-Thermometer erhalten hat. Er erhielt für Alkohol normale, für Rohrzucker abnehmende Werte. In derselben Abhandlung spricht zuerst Nernst den Gedanken aus, das die beobachteten Gefrierpunkte keine wahren, sondern scheinbare Punkte des Gleichgewichtes sind. Ich habe dann Nernsts Gedanken im Prinzip aufgenommen und habe mir seit dann die Aufgabe gestellt, wenn auch auf einer abweichenden theoretischen Grundlage, den Gedanken in seiner theoretischen Bedeutung zu verfolgen und zu untersuchen. Schon im Januar 1896 veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift meine Arbeit: „Über die scheinbare und wahre Gefriertemperatur

[1]) Siehe indessen Anhang.



und die Gefriermethoden", in welcher ich theoretisch und experimentell erklärt habe, warum die von Lewis und mir empirisch ausgearbeitete Methode bis 0·0001° genaue Resultate lieferte, und warum die anderen Methoden es nicht thaten. In jener Abhandlung sind schon die Prinzipien niedergelegt, wie man die Methode einrichten muss, damit bis auf 0·0001° richtige Resultate immer gesichert werden, und wie man den relativen Fehler der verschiedenen Methoden berechnen soll. Die absoluten Werte der Konstante C'' für das Eisschmelzen oder für die Eisausscheidung konnte ich dann noch nicht angeben, sondern nur die minimalen Werte, unter welchen die absoluten Werte nicht sein konnten[1]). Herr Abegg hat dann seine Methode verlassen, nachdem er sich überzeugt hat, dass seine Werte für die Geschwindigkeitskonstanten des Eisschmelzens beim Rohrzucker (auf die er seine Daten der molekularen Depression beim Rohrzucker zurückgeführt hat) unrichtig waren (dieselben sind aus „einer Oxydationsschicht in der Kapillare entstanden"), und dass seine Resultate beim Rohrzucker, wie von mir behauptet, somit seiner Methode und nicht der Natur des Phänomens zuzuschreiben waren. Seine neue Methode ist wesentlich wie die meinige eingerichtet, auch benutzt er ein $^1/_{500}{}^0$ an Stelle des $^1/_{100}{}^0$-Thermometers, vermeidet so die Fehler, die aus der Ablesung des Thermometers, Kallibration, Zimmertemperatur u. s. w. entstehen, und er erhielt auch, wie ich schon im Jahre 1894, normale Werte für Nichtleiter, auch beim Rohrzucker. Fast in derselben Zeit hat Griffith in Cambridge, dem meine Arbeiten bekannt waren, auch das Gleichgewicht bei seiner Gefriermethode, wie von mir zuerst angegeben, eingerichtet, benutzte aber an Stelle des Hg-Thermometers eine Wheatstonesche Brücke und ein Platinthermometer, und er erhielt wieder für Rohrzucker normale Werte. Jetzt, als diese Abhandlung schon in den Druck abgehen sollte, erhalte ich von Herrn Loomis eine Abhandlung, die er soeben in Physical Review, Nov.-Dez. 1899, veröffentlicht hat, und aus der zu ersehen ist, dass, nach einigen Verbesserungen seiner Methode, auch er normale Werte für Nichtleiter findet. Also hat sich doch ergeben, dass meine Resultate von 1894 die richtigen waren, und dass die van't Hoffsche Konstante ohne Zweifel in verdünnten Lösungen besteht.

Nun erschien eine Arbeit von Raoult in dieser Zeitschrift **27**, 617 (1898), die den weiteren Beweis dafür liefert, dass die

[1]) Die Untersuchung dieser Frage wurde weiter fortgesetzt, bis sie zu einem glücklichen Schlusse gebracht wurde. Siehe „On real and apparent freezing points etc. etc.": Phil. Mag. Dezbr. 1897 und diese Zeitschr. **30**, 577 (1899), wo alle in Betracht kommenden Gleichungen und Daten genauer bestimmt sind.



van't Hoffsche Konstante in verdünnten Lösungen sicher existiert (siehe weiter Tabelle 1), der er aber eine allgemeine Interpretation giebt, die, wie ich glaube annehmen zu dürfen, nicht richtig ist, weil er einfach sich nicht bemüht hat, in eine nähere Diskussion derselben einzugehen.

Sei es mir daher erlaubt, in dieser Zeitschrift über die hier in Betracht kommende Frage einige Worte zu sagen, wenn ich auch sicher bin, dass die hier in Betracht kommenden Verhältnisse vielen ganz klar sind.

Van't Hoff hat nicht nur thermodynamisch nachgewiesen, dass Gesetze, die dem Boyleschen und dem Gay-Lussacschen ganz analog sind, in Lösungen existieren, sondern noch den sehr wichtigen Satz in verdünnten Lösungen nachgewiesen, dass $\pi\varphi$ (osmotischer Druck $\times$ Volum) $= PV$ (Gasdruck $\times$ Volum), und wenn $\varphi = V$, ist $\pi = P$, beide ausgedrückt in denselben Einheiten (mm Hg oder Atmosphären). Dadurch ist gegeben worden, dass das Boyle und Gay-Lussacsche Gesetz in Lösungen, sowie die mit denselben verknüpften Sätze bei denselben Konzentrationen zum Ausdruck kommen können, für welche die obigen Gasgesetze gelten, da $\pi\varphi = PV$ sein muss, und $\pi\varphi$ wie PV mit der Temperatur gleich sich ändern müssen. Diese uns von van't Hoff gelieferte Orientierung ist sehr wichtig.

Bei den Untersuchungen von Regnault des Gesetzes von Boyle-Mariotte ergab sich die Thatsache, dass die meisten Gase (Stickoxydul, Methan, Äthylen) Abweichungen von dem Werte $PV = 1$ schon von Drucken, die $1 - 2$ Atmosphären sind, zum Ausdruck kommen, bei der Kohlensäure erst nach 4 Atmosphären. Eine spätere genauere Untersuchung desselben Forschers hat indessen dasselbe auch für CO_2 von ca. 1—2 Atmosphären mit Klarheit ergeben. Die Kompressibilität wächst bei Luft, Kohlensäure, Stickgas, fällt beim Wasserstoff. Also fangen die Abweichungen von den Gasgesetzen schon bei 0·05—0·1 molekul. normal eines Nichtleiters an. Dem Leser ist weiter bekannt, dass die Lösung des Problems der konzentrierten Gase durch van der Waals nicht durch ein Übersehen der Existenz und des Sinnes der Boyle und Gay-Lussacschen Gesetze, sondern gerade auf ihrer Grundlage geschehen ist. Trotz der Schwierigkeiten, die so viele ganz eminente Physiker bei der Lösung des Problems der konzentrierten Gase begegneten, hat man den gesunden Instinkt nicht verloren, und der Verstand sagte, dass die Thatsache, dass für verdünnte Gase die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac existieren, nicht ohne Sinn sein kann, und dass sie möglicherweise die Grundlage der ganzen Sache bilden. Die Entwickelung hat nun später

gezeigt, dass man so den richtigen wissenschaftlichen Weg eingeschlagen hatte.

Erst nachdem van der Waals uns die richtige Gleichung für konzentrierte Gase gegeben hat, sind wir natürlich im stande, auch verdünnte Lösungen im Lichte dieser Gleichung, die die allgemeine ist, zu betrachten. Wir wissen nun, dass es namentlich die Glieder $\frac{a}{v^2}$ und b sind, die wir in der gegebenen Gleichung vernachlässigen, die zwar für verdünnte Gase experimentell nicht in Betracht kommen, aber doch das theoretische Interesse nicht verloren haben.

Man hätte natürlich erwarten sollen, dass man sich wenigstens jetzt, bei der Beurteilung der Phänomene in Lösungen, die wir seit der berühmten Abhandlung von van't Hoff über die Theorie der Lösungen wissen, denjenigen bei den Gasen ganz analog sind, von oberflächlichen und raschen Diskussionen und Theorien schützen wird. Das ist aber keineswegs der Fall.

Bei den Lösungen wissen wir also, dass, da $\pi\varphi = PV$ ist, das Boyle und das Gay-Lussacsche Gesetz, und alle damit verknüpften Sätze, erst von ca. 0·05—0·1 mol. norm. eines Nichtleiters rein zum Ausdruck kommen müssen, dass ausserhalb dieser Region das Gebiet liegt, wo die Abweichungen mehr und mehr mit der Vergrösserung der Konzentration zum Vorschein kommen müssen.

Von van der Waals (diese Zeitschr. **5**, 133), der auch das Problem konzentrierter Lösungen anzugreifen versuchte, wissen wir weiter, dass dieses Problem keineswegs ein leichtes ist. Nicht nur kommen hier die Kohäsion und die Volumina der Moleküle des aufgelösten Stoffes, sondern noch diejenigen des Lösungsmittels und die gegenseitige Wirkung der Moleküle des Lösungsmittels und des aufgelösten Stoffes in Betracht. Daher sind die Abweichungen in konzentrierten Lösungen von einer viel verwickelteren Natur, als bei Gasen, und sie können grösser und prominenter sein, wo sie bei Gasen noch verhältnismässig klein sind, also fordern diese Abweichungen alle Vorsicht und ernste Behandlung bei ihrer Diskussion. Sehen wir von diesen molekularkinetischen Anschauungen ab, so ist schon aus den van't Hoffschen Ableitungen leicht zu ersehen, dass bei der thermodynamischen Behandlung der konzentrierten Lösungen eine ganze Reihe von Faktoren noch zu berücksichtigen sein werden, die nur für verdünnte Lösungen nicht in Betracht kommen.

Ausserdem ist nicht zu übersehen, dass es ebenso, wie bei Gasen,

es in Lösungen Fälle der Association oder Dissociation geben kann, die also in verdünnten Lösungen, ebenso wie bei verdünnten Gasen scheinbare „Abweichungen" aus den einfachen Gesetzen bilden, die aber in der That hier wie dort den Dissociations- oder Associationsgesetzen folgen, welche auf der Grundlage der Gasgesetze entwickelt sind.

Was thun nun Herr Dieterici und andere? Sie untersuchen van't Hoffs Gesetze in einer Region, in der dieselben nicht zum Ausdruck kommen können, gerade wie es aus der van't Hoffschen Theorie folgt; dann folgt die Entdeckung, dass sie abnehmende und nicht konstante Werte der molekularen Depression erhalten, und da sie sich auf die eigenen Versuche verlassen, so sind die van't Hoffschen Gleichungen einer Verbesserung bedürftig. Diese oder jene Korrektion wird nun hineingeführt, die in verdünnten Lösungen von keinem experimentellen Belang ist und für konzentrierte wieder zehnfach ungenügend ist, so dass auch theoretisch sie für verdünnte Lösungen von keinem Interesse sein kann. Der Thatsache, dass van't Hoffs Gleichungen auch von Planck[1]), Riecke[2]), Boltzmann[3]), Lorentz[4]), van der Waals[5]), Lord Rayleigh[6]), S. W. Gibbs[7]) später in verschiedener Weise abgeleitet wurden, dass die Sätze in allen ihren Konsequenzen auf den verschiedensten Gebieten der physikalischen Chemie experimentell von einer grossen Anzahl Forscher erprobt und bestätigt wurden, wird die eigene Theorie entgegengesetzt und werden einige eigene Versuche, deren Wert noch gar nicht richtig bekannt ist, vorgebracht. Was aber am meisten auffällt, ist die willkürliche Behandlung anderer Resultate, angesichts aller dieser Thatsachen. Zur Zeit, als Professor Dieterici seine Abhandlung in Wied. Ann. 1897 veröffentlicht hat, waren ihm die neuen Versuche Abeggs (diese Zeitschrift 1896), die meine Daten von 1894 bestätigten, bekannt. In folgender Tabelle gebe ich die Versuche von mir, Ponsot, Loomis in derselben Region, ohne Interpellation, direkt wie sie von jedem geliefert sind, und dann noch die neueren von Raoult, die auch Herrn Dietericis Theorie „bestätigen", wie er neuerdings in Wied. Ann. 1899 erklärt.

---

[1]) Wied. Ann. und diese Zeitschrift, mehrere Abhandlungen.
[2]) Diese Zeitschr. 1891, 97.
[3]) Diese Zeitschr. 1890, 478 und 1891, 88.
[4]) Diese Zeitschr. 1891, 36.
[5]) Diese Zeitschr. 1890, 133.
[6]) Nature 1897, 253.
[7]) Nature 1897, 461.

Alkohol.

Raoult, (diese Zeitschrift 1898, 656).

		K
0·2598	molekular-normal giebt molekulare Depression	183·2
0·1294	„ „ „ „	182·9
0·0654	„ „ „ „	183·4
0·0328	„ „ „ „	182·8

Meine Resultate (diese Zeitschrift 1894, 341).

0·1472	molekular-normal giebt molekulare Depression	184·0
0·09689	„ „ „ „	183·3
0·04548	„ „ „ „	182·1

Loomis Resultate (Wied. Ann. 1894, 517).

0·1	molekular-normal giebt molekulare Depression	182·5
0·06	„ „ „ „	179·9
0·03	„ „ „ „	176·6
0·01	„ „ „ „	172·0

Rohrzucker.

Raoult (diese Zeitschr. 1898, 653).

4·2756 g	in 100 g Wasser	189·7
2·2311	„ „ „	188·5
0·9729	„ „ „	187·0

Meine Resultate von 1894 (diese Zeitschr. 1894, 341).

0·08679	molekular-norm. giebt molekulare Depression	189·0
0·07678	„ „ „ „	188·3
0·06619	„ „ „ „	187·3
0·05527	„ „ „ „	185·6
0·03192	„ „ „ „	186·4
0·019546	„ „ „ „	184·5

Meine Resultate (diese Zeitschr. **19**, 233, 1896).

0·04270	molekular-norm. giebt molekulare Depression	191·6
0·01962	„ „ „ „	189·6
0·01013	„ „ „ „	188·5

Loomis Resultate (Wied. Ann. 1894, 516).

0·07	molekular-normal giebt molekulare Depression	183·6
0·06	„ „ „ „	183·3
0·05	„ „ „ „	182·2
0·04	„ „ „ „	180·6
0·03	„ „ „ „	180·6
0·02	„ „ „ „	176·5
0·01	„ „ „ „	170·1

Ponsot (Ann. de chim. et phys. (5) **9**, 111, 1897).

		K
2·400 g	per 100 g Lösungsmittel	193·6
2·375	" " "	192·6
2·362	" " "	192·2
1·021	" " "	189·2
0·924	" " "	188·9

Raoults Resultate stimmen also mit den meinigen von 1894 vollständig überein, nicht aber mit den Loomisschen von 1893, die in verdünnten Lösungen bis ca. 10 % kleiner sind. Warum ist es nun, dass gerade in derjenigen Region die van't Hoffsche Konstante zum Ausdruck kommt, wo sie es soll? Warum ist es, dass gerade der van't Hoffsche Wert und nicht Werte, die viel kleiner sind, hier erhalten werden? Ich habe dieselbe Konstante noch bei grösseren Verdünnungen gefunden, ich behaupte daher, dass wir hier wie bei den Gasen mit einer Konvergenz der Werte zum van't Hoffschen Werte und nicht mit einer unaufhörlichen Abnahme zu thun haben. Beim Rohrzucker fällt die Konstante sehr rasch in der konzentrierteren Lösung, und die Änderung wird sehr langsam in verdünnten, und namentlich werden sie so gerade bei dem van't Hoffschen Werte. Ich mache Herrn Dieterici darauf aufmerksam, dass nicht die Abnahme der molekularen Depression in konzentrierteren Lösungen bekämpft wird, die ich selbst und viele andere vor mir, in erster Linie aber Arrhenius und Beckmann (also vor Dieterici und vor Loomis) beobachtet haben, sondern die Abnahme des Wertes der molekularen Depression unter dem Werte der van't Hoffschen Konstante in einer unmöglichen Weise, wie Loomis in 1893 und Dieterici in 1898 es uns geliefert haben. Arrhenius und Beckmann haben schon lange gezeigt, dass in konzentrierteren Lösungen Werte der molekularen Depression erhalten werden, die grösser oder kleiner als die normalen sind, sie haben aber auch nachgewiesen (und an einem sehr grossen Material), dass im ersten Falle die Werte mit der Verdünnung immer abnehmen, im zweiten immer zunehmen, und dass in beiden Fällen sie zu normalen konvergieren. Herr Dieterici wird daher wohl zugeben müssen, dass solange er all dieses Material aus der Welt nicht schafft, und er seine eigenen Anschauungen auf Experimente stützt, die als unrichtig nachgewiesen sind, oder deren Wert noch unbekannt ist, und den näheren theoretischen Beweis, dass die theoretischen Untersuchungen der früher aufgezählten ganz hervorragenden Forscher alle falsch sind, nicht liefert, man seine Anschauungen nicht aufnehmen wird, nicht aufnehmen kann.

Man wird natürlich die sehr wichtige Grundlage des direkten experimentellen Beweises des Boyle und des Gay-Lussacschen Gesetzes in Lösungen in ihrer reinen, überzeugenden Form nicht aufs Geradewohl aufgeben. Dieterici wird noch nachweisen müssen, dass in allen Fällen der Nichtleiter und in der richtigen Region keine konstante molekulare Depression erhalten wird, denn bei den Gasen geben auch Alkohole u. s. w. zu grosse Molekulargewichte, und diese haben nicht die Gasgesetze umgestossen, sondern sind gerade auf ihrer Grundlage unter Berücksichtigung der Associationsgesetze aufgeklärt worden.

Ich möchte hier auf die von Dieterici in Wied. Ann. 1897, meinen Daten gegenüber, die in seine Theorie nicht einpassten, gemachten Behauptungen nicht näher eingehen. Da er für dieselben nichts liefert, was als wissenschaftlicher Beweis angesehen werden könnte, so sind dieselben auch ohne wissenschaftlichen Wert. Den Wert dieser Behauptungen hat die Geschichte am besten gezeigt, auch hat Dieterici selbst das am besten illustriert: in derselben Zeit, wo er mich angreift, benutzt er meine Zahlen bei Ponsot zu einer quasi Bekräftigung seiner Theorie; jetzt, nachdem er seine Methode zu verbessern gesucht hat und ganz andere Daten an Stelle der alten liefert, beeilt er sich, dasselbe mit Raoults Daten zu thun, die mit den meinigen ganz zusammenfallen (siehe Tabelle 1). Da die Berechnungen hier sehr einfach und klar liegen, und das Zusammenfallen unserer Resultate von Raoult mehrfach erwähnt wird, so kann das nicht als ein Übersehen seitens Dieterici angesehen werden. Bis jetzt hat er es nicht für nötig gefunden, sein Urteil von 1897 zurückzuziehen, trotzdem meine Zahlen vor Raoult und allen anderen veröffentlicht wurden, trotzdem meine Gegner nacheinander sich veranlasst sahen, ihre Zahlen aufzugeben und meine zu bestätigen. Ich überlasse es daher dem Leser, sich über diese Objektivität sein eigenes Urteil zu bilden.

Herr Professor Dieterici wird wohl zugeben müssen, dass ebenso wie er und alle anderen die van't Hoffschen Sätze nach allen Richtungen hin quantitativ untersuchen, er uns auch seine Ansichten quantitativ nachzuweisen hat. Dieterici soll uns, ebenso wie van't Hoff es gethan hat, genau angeben, welche Werte der Gefrierpunktsdepression u. s. w. er bei verschiedener Konzentration erwartet und diese quantitativ bekräftigt. Seite 619 giebt er uns seine Formel für den Zusammenhang zwischen Dampfdrucken und Gefrierpunkten. Er soll uns aus seinen Dampfdrucken die Gefrierpunkte nach dieser berechnen und diese mit Erfahrung quantitativ bekräftigen. Ich mache darauf aufmerk-

sam, dass er das bis jetzt noch nicht gethan hat; vielmehr hat er seine Theorie, wie es mir scheint, in Misskredit gebracht, weil er sich mit nur ganz unbestimmten Bemerkungen über eine Übereinstimmung seiner Resultate mit verschiedenen Resultaten aus den Gefrierpunkten begnügt hat. Da die Loomisschen (von 1883), Ponsotschen Resultate u. s. w. mit einander nicht übereinstimmen (siehe die Tabelle oben), so können sie auch alle nicht seine Theorie bekräftigen. Herr Abegg hat, vielmehr in Wied. Ann. 1898, 502 Herrn Dieterici gezeigt, dass zwischen seinen Resultaten und denjenigen von Loomis Unterschiede bis 30—40 % bestehen. Dass Herr Dieterici angesichts solcher Verschiedenheiten immer noch seine Ansichten aufrecht zu halten sucht und schreibt, dass er „nur eine qualitative Übereinstimmung mit Loomis, bezw. Ponsot betont“ hat, wundert mich sehr. Wir wollen wissen, ob Herr Dieterici ernstlich meint, dass solche Unterschiede seine Ansichten nicht umstossen, statt sie zu bekräftigen. Warum hat er denn die Prüfung seiner Methode nachdem wieder aufgenommen (Wied. Ann. 1899, 859), seine älteren Daten, die seine Ansichten stützen sollten, aufgegeben und durch neue ganz verschiedene, die dieselben widerlegen, ersetzt? Wir finden bei ihm für Nichtleiter nicht mehr abnehmende Werte der molekularen Dampfdruckerniedrigung, sondern konstante Werte, und zwar auch in Konzentrationen, wo es nicht sein sollte. Nicht nur bei Nichtleitern, sondern sogar bei Chlornatrium und Schwefelsäure finden wir jetzt konstante Werte der molekularen Dampfdruckerniedrigung. Dadurch ist die Fähigkeit seiner Methode, korrekte Resultate zu liefern, entschieden; jetzt, wie früher, ist er mit der Ausbildung seiner Methode, sogar für seine Region, noch nicht fertig. Ich bezweifle natürlich weder die experimentelle Geschicklichkeit, noch die Gewissenhaftigkeit des Herrn Dieterici, ich behaupte nur, dass das Problem, das er sich gestellt hat, ein ausserordentlich schwieriges ist, und dass die Zeit noch nicht gekommen ist, wo er sich mit seiner Methode und seinen Daten zufriedenstellen darf.

Sehr gern möchte ich hier auf Dietericis Arbeit nicht näher eingehen, ich werde es jedoch im wissenschaftlichen Interesse bis zu einer gewissen Grenze noch weiter thun müssen. Ich gehe hier nicht in eine Kritik Dietericis ein, will aber hier auf einige Kardinalpunkte die Aufmerksamkeit des Herrn Dieterici, sowie des Lesers lenken, die mir scheinen schon dadurch eine Erwägung zu verdienen, weil sie möglicherweise seine Methode zu einem glücklichen Schluss verhelfen können.

Ich möchte zu diesem Zwecke Herrn Dieterici auf meine Arbeiten: „Über die wahre und scheinbare Gefriertemperatur etc.“, „Über die Ge-

schwindigkeit der Reaktion vor vollständigem Gleichgewichte etc.", in dieser Zeitschrift verweisen. Er wird daraus ersehen, dass der Unterschied zwischen den wahren und scheinbaren Dampfdruckdepressionen bei allen Dampfdruckmethoden eine sehr ernste Fehlerquelle bilden muss. Die Dampfdruckmethode muss ebenso wie die Gefriermethode auf eine rationelle Grundlage gestellt werden. Ich machte darauf aufmerksam, dass wenn man unter denselben Bedingungen dasselbe Resultat erhält, das nicht die Genauigkeit der Methode zeigt, sondern nur, dass derselbe Fehler an dem Resultate haftet. Da die Konstante C'' der Verdampfung sehr viel kleiner ist als die des Gefrierens, und dieselbe ebenso wie bei der Krystallisation und Auflösung von festen Stoffen mit der Konzentration wahrscheinlich abnimmt, so kann sich daraus ein mit der Konzentration wachsender sehr ernster Fehler ergeben, der nicht nur seine absoluten Werte zu klein, sondern noch mit einem bestimmten Gange liefern kann (auch muss die Normallösung aus den verdünnteren, nicht konzentrierteren Lösungen entnommen werden, wo die Abweichungen von den einfachen Gesetzen prominenter werden). Kurz, Herr Dieterici muss uns noch zuerst den Fehler bei seiner Methode an C, $tg - t$, C'', $t_0 - t_{00}$ etc. zeigen, denn das allein ermöglicht es, uns über denselben zu orientieren. Ich sehe hier schon von der Änderung der Temperatur und der Konzentration der verdampfenden Fläche ab, die auch sehr ernste Fehlerquellen bei den Dampfdrucken bilden können (Beckmann, Tammann).

Inwiefern das obige besonders bei den Dampfdrucken dringend nötig ist, ist auch aus Dietericis eigenen Worten weiter zu ersehen: „Ein Fehler von $\pm 0{\cdot}001$ mm Hg (den Dieterici als den Fehler seiner Methode angiebt) beträgt also bei Dampfdrucken 1·2 % bei einer Normallösung. Bei einer 0·1 mol.-norm. eines Nichtleiters also 12 %" (!), und weiter heisst es: „Die Gefrierpunktsdepression derselben Normallösung beträgt aber 1·84°. Ein Fehler $\pm 0{\cdot}0015°$ macht nicht 0·1 % aus." Wenn das nun nach Dietericis eigener Aussage so ist, warum versucht er denn auf Grund seiner Resultate, die er selbst als weniger genaue, als die mit irgend einer Gefriermethode erhaltenen es sein können, erklärt, zu entscheiden, welche von den genaueren Resultaten die richtigeren sind? Das scheint mir nicht konsequent zu sein. Jetzt, nachdem die Gefriermethoden noch zu einer viel höheren Genauigkeit (als $\pm 0{\cdot}0015°$ Fehler) gebracht worden sind, und übereinstimmende Resultate verschiedener Forscher, Loomis eingeschlossen, in verdünnten Lösungen vorliegen, die die van't Hoffsche Konstante hier feststellen, da er wohl noch zugeben wird, dass die Resultate der Dampfdrucke, als

die minder genauen, im Lichte der Gefrierpunkte, die sehr viel genauer sind, beurteilt werden müssen (und nicht umgekehrt), und dazu noch er selbst verschiedenartige Resultate erhalten hat, so zweifle ich nicht daran, dass er seine durch nichts gestützten Ansichten aufgeben wird und das ausserordentlich schwierige Problem, welches er unternommen hat, erst weiter verfolgen wird, bis er es, wenigstens für seine Region, zu einem glücklichen Schlusse bringen kann.

Von einer experimentellen Bestimmung der van't Hoffschen Konstante mittels der Dampfdrucke in verdünnten Lösungen kann natürlich vor der Hand noch keine Rede sein. Dietericis Resultate liegen alle zwischen 0·989 mol.-norm. und 0·116 mol.-norm., also hat er die van't Hoffsche Formel in der ihr zukommenden Region überhaupt nicht untersucht. Er könnte auch nicht diese Region untersuchen, da sein Fehler schon bei seiner verdünnten Lösung, nach seiner eigenen Aussage, 12 % ausmachen kann.

Beckmann und andere haben mit der Siedemethode, die bekanntlich sehr viel genauere Resultate liefert, als die Dampfdruckmethode und jedoch denselben Gegenstand wie die letztere behandelt, auf einem sehr grossen experimentellen Materiale und in grösseren Verdünnungen, als die Dietericischen, nachgewiesen, dass die van't Hoffsche Gleichung und das van't Hoffsche $i = 1$ für Nichtleiter in verdünnten Lösungen, wie bei Gefrierpunkten, zum Ausdruck kommen; also haben sie festgestellt, welche Werte der molekularen Dampfdruckerniedrigung in verdünnten Lösungen für Nichtleiter die richtigen sein können, welche Werte wir erhalten würden, wenn uns nur Methoden, welche die dazu nötige Genauigkeit besitzen, zur Verfügung ständen — diese sind normale, konstante, nicht abnehmende Werte der molekularen Depression.

Folgendes sind die Resultate, die Herr Smith (Utrecht) mit einer verbesserten Dampfdruckmethode, die übrigens nicht überall befriedigende Resultate liefert, in grösseren Verdünnungen als die Dietericischen neuerdings für den Rohrzucker erhalten hat:

Konzentration	van't Hoffs i
1·8821	**1·115**
0·77912	**1·001**
0·2634	**1·004**
0·17287	**1·001**
0·08488	**0·999**
0·0460	**1·010**
0·02138	**1·0**

Anhang.

Als diese Korrektur schon zum Drucke fertig war, erhielt ich eine Abhandlung von Herrn Loomis, die im Physical Review, Nov.-Dez. 1899 veröffentlicht wurde. Seine neuen Daten sind:

Äthylalkohol		(van't Hoff's Konstante)	Rohrzucker	
m'	$\frac{\Delta}{m'}$		m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	1·81		0·01	1·87
0·02	1·84		0·0201	1·88
1·0502	1·83		0·0506	1·87
0·1007	1·84		0·1022	1·88
0·2024	1·83		0·2093	1·89

Vergleiche diese Daten mit den von mir in 1894 gefundenen (Tabelle 1).

Am Schlusse der Abhandlung heisst es: die van't Hoffsche Konstante (1·86) findet man an n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Amylalkohol, Glycerin, Acetone, Dextrose, Rohrzucker, Mannit, Anilin bestätigt (die letzten sechs habe ich schon früher untersucht, und seine Resultate stimmen mit den meinigen überein), dagegen sollen Ausnahmen bilden:

Methylalkohol	1·82
Äthylalkohol	1·84
Äther	1·50

Die molekularen Depressionen sind auch hier konstant. Dieses weist auf eine konstante Fehlerquelle in der genommenen Stoffmenge, insbesondere beim Ather, hin. Es ist zu bemerken, dass Methylalkohol und insbesondere Äther sehr flüchtig sind, dass man bei ihrer Auflösung sehr schwer sich gegen Verluste schützen kann. Es ist auch bekannt, dass es sehr schwer ist, Äther ganz rein und trocken zu erhalten, so dass man sich hier um eine geeignete Methode für eine rasche quantitative Bestimmung der Menge des Äthers in Lösung umsehen muss.

Keineswegs aber ist es gerade bei den Alkoholen ausgeschlossen, dass man auch in Lösung für sie kleinere Werte erhalten wird, und dass sie die normalen Werte, infolge der Dissociation, erst in sehr grosser Verdünnung, erreichen werden können. Wie wir aus den „abnormen" Dampfdichten wissen, sind es gerade die Alkohole, die die

Bildung von höheren Molekülen in Dampfform aufweisen. Aus den Untersuchungen von Beckmann, Biltz u. s. w. (diese Zeitschr.) über Jod, Schwefel, Phosphor u. s. w., ist zu ersehen, dass fast in allen untersuchten Fällen, wo der Körper in Gasform höhere Moleküle enthält, er dieselben auch in Lösung aufweist. Mehr als das, aus der Arbeit von Ramsay und Shields über die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten folgt fast mit voller Klarheit, dass, wo ein Körper in Gasform höhere Moleküle enthält, er dieselben auch als Flüssigkeit aufweist. Vielmehr, scheint es mir, können wir den allgemeinen Satz aufstellen, ohne die Gefahr zu laufen, voreilig zu sein, dass alle Stoffe in der Natur, ob als Gas, oder in Lösung, ob als Flüssigkeit, oder als erstarrte Flüssigkeit (fester Körper), immer höhere und einfache Moleküle enthalten, die solange die Moleküle noch beweglich und zu einer Wechselwirkung fähig sind, in ihrer Konstitution, entsprechend den Dissociationsgesetzen, in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur, sich ändern. Es hängt also nur von der Dissociationskonstante ab, ob die höheren Moleküle im gegebenen Falle vernachlässigt werden können oder nicht.

Was nun die Methoden von Herrn Loomis anbelangt, so habe ich für die älteren seinen Fehler mehrfach berechnet, die Änderungen, die er in der neuen eingeführt hat, beschreibt er nur wenig. Er teilt uns mit, dass bei einem Versuche mit Wasser er nach einigen Minuten die Konvergenztemperatur um $+0.004^{\circ}$ über dem Gefrierpunkte gefunden hat. Ich betrachte den Versuch als einen misslungenen, da man auf diese Weise nicht die Konvergenztemperatur bestimmen (siehe diese Zeitschr. 1899, 581 ff.) kann. Ich illustriere das an meiner Methode: wenn $t_0 - tg = 0.01^{\circ}$, so kühlt sich bei mir die Flüssigkeit um $c(t_0 - tg) = 0.003 \times 2.3 \times 0.01 = 0.00007^{\circ}$ per Minute ab. Auch würde dann bei ihm beim Gefrierpunkte sich kein Eis ausscheiden können, sondern es wird schmelzen. Bei seinen früheren Einrichtungen schied sich bei ihm während 5 Minuten 0.5 bis 1.5 % Eis aus, und das zeigt, dass die Konvergenztemperatur bei ihm unter der Gefriertemperatur war, und dass der Gesamtwert von $c(tg - t)$ bei ihm sehr gross war. Ich möchte hier Herrn Loomis, sowie Herrn Professor Raoult darauf aufmerksam machen, was ich schon mehrfach betont habe, dass gerade die Konvergenztemperatur diejenige Grösse ist, die kontinuierlichen Änderungen, infolge der kontinuierlichen und unvermeidlichen Änderungen der Zimmertemperatur, der Temperatur des Bades, des Rührens u. s. w., unterworfen ist, also, dass, wenn man auch streben muss, diese so nahe wie mög-

ich zur Gefriertemperatur zu bringen, unser Erfolg hier nur ein beschränkter sein kann, so dass wir die Genauigkeit der Gefriermethode durch die korrekte Einrichtung der leicht konstant zu haltenden Grössen c, c'', $(t_0 - t_{00})$ sichern müssen. Auch muss noch betont werden, dass wenn $t_0 - tg$ auch klein gehalten werden könnte, der experimentelle Fehler doch noch sehr gross sein kann, wenn $t_0 - t_{00}$ sehr klein ist, d. h. wenn man den Gefrierpunkt bei verschwindendem Eise bestimmt u. s. w. Auch habe ich gezeigt (diese Zeitschr. **30**, 584. 1899), dass wenn die Konvergenztemperatur bei allen Konzentrationen dieselbe wäre, die absoluten Werte der erhaltenen Depressionen leicht um 6—12% zu klein ausfallen können, wenn die Werte c, c'', $t_0 - t_{00}$ nicht richtig eingerichtet sind. Die Genauigkeit einer Methode kann also nur durch die richtige Einrichtung aller Glieder c, c'', $tg - t'$ oder $tg - t_0$, $t_0 - t_{00}$ gesichert werden.

London, August 1899.

Über die elektrische Leitfähigkeit von heissen Salzdämpfen[1]).

Von

Arthur Smithells, H. M. Dawson und **H. A. Wilson.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Es ist eine seit längerer Zeit bekannte Erscheinung, dass die Flammen des Leuchtgases, des Wasserstoffs und anderer Gase die Elektrizität leiten. Bei gewöhnlicher Temperatur andererseits verhalten sich die trockenen Gase wie fast vollkommene Nichtleiter.

Die ersten Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme reichen ziemlich weit zurück, namentlich bis 1802, als Erdmann einige Versuche mit den Flammen von Weingeist, Äther und Naphta mit Hilfe eines Goldblattelektroskops ausführte. Seit dieser Zeit haben sich viele Naturforscher mit der Untersuchung dieser Eigenschaft der Flammen beschäftigt. Erst Hittorf hat gezeigt, dass die Gegenwart eines Salzes in der Flamme ihre Leitfähigkeit beträchtlich erhöht. Das Verhalten der Salzdämpfe ist dann von Wiedemann und Ebert, von J. J. Thomson und von Arrhenius einer Untersuchung auf verschiedene Weise unterworfen worden. Diese Autoren sind zu sehr verschiedenen Resultaten gekommen, welches sich dadurch erklärt, dass die Verhältnisse, unter welchen die Versuche ausgeführt worden sind, sehr voneinander abwichen.

Wiedemann und Ebert schliessen aus ihren Versuchen, dass die Salzdämpfe nur sehr wenige Leitfähigkeit besitzen, und sprechen sich gegen die Annahme einer elektrolytischen Leitung aus. Aus ihrer Arbeit geht aber hervor, dass die Elektroden nicht direkt in die Flamme eingetaucht wurden, sondern eine ziemlich niedrige Temperatur hatten, welche Thatsache den Wert ihrer Resultate sehr herabsetzt.

Thomson und Arrhenius sind zwar beide zu der Ansicht gekommen, dass die Leitung als elektrolytisch bezeichnet werden muss, in vielen Details konnten sie sich miteinander nicht verständigen. Thomson benutzte ein Porzellanrohr, in welches zwei isolierte Platinelektroden eintauchten; ersteres wurde durch einen Fletcherschen

[1]) Eine ausführliche Mitteilung findet man in den Phil. Trans. Roy. Soc. 192, 89—128.



Ofen erhitzt, wodurch irgend ein am Boden liegendes, verdampfungsfähiges Salz in den Gaszustand gebracht wurde. Die erhaltenen Resultate sind natürlich nur qualitativer Natur.

Die Versuche von **Arrhenius** sind den unserigen viel mehr ähnlich. Mittels eines Zerstäubers wurden kleine Tropfen wässeriger Lösungen verschiedener Salze in eine Bunsenflamme eingeführt. Diese

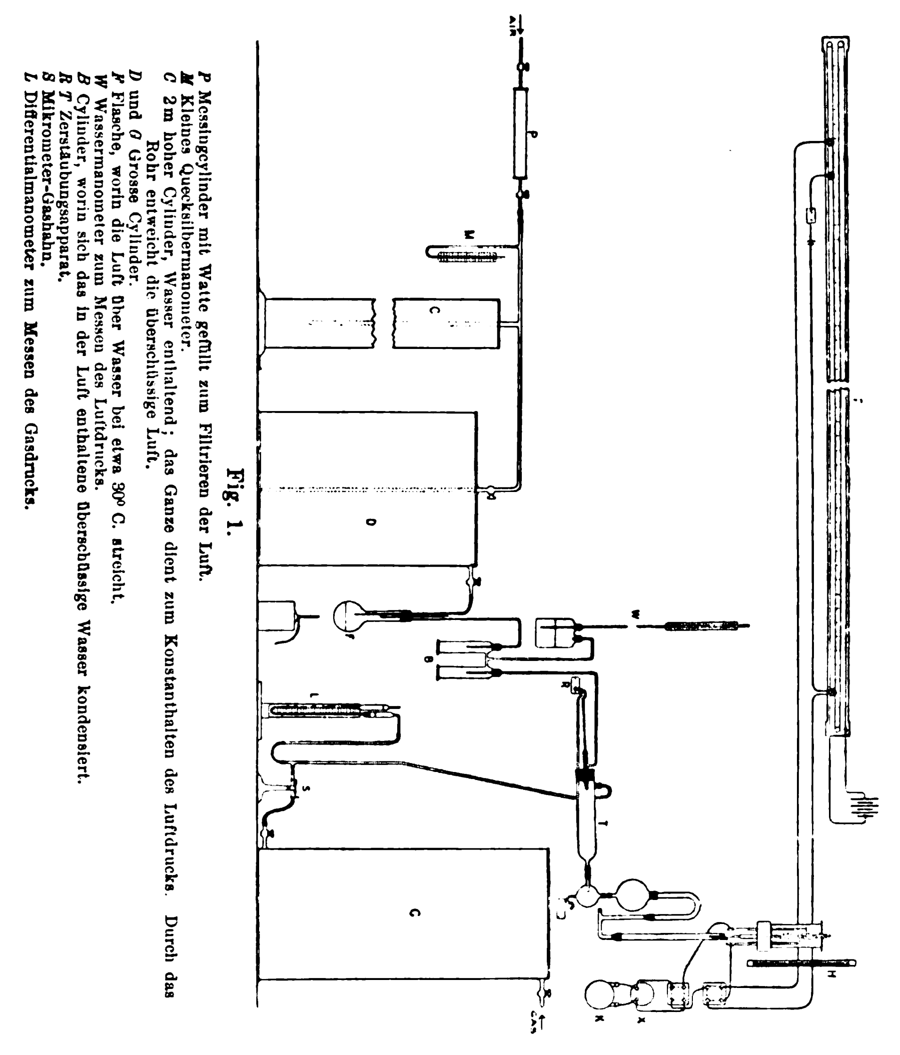


Fig. 1.

P Messingcylinder mit Watte gefüllt zum Filtrieren der Luft.
M Kleines Quecksilbermanometer.
C 2 m hoher Cylinder, Wasser enthaltend; das Ganze dient zum Konstanthalten des Luftdrucks. Durch das Rohr entweicht die überschüssige Luft.
D und *G* Grosse Cylinder.
F Flasche, worin die Luft über Wasser bei etwa 30° C. streicht.
W Wassermanometer zum Messen des Luftdrucks.
B Cylinder, worin sich das in der Luft enthaltene überschüssige Wasser kondensiert.
R T Zerstäubungsapparat.
S Mikrometer-Gashahn.
L Differentialmanometer zum Messen des Gasdrucks.

enthielt zwei aus Platinblech bestehende Elektroden, deren jede durch einen Platindraht an vier Messingstangen aufgehängt wurde, welche letztere an einem Holzklotz befestigt wurden.

Unsere ersten Versuche wurden mit einem ganz ähnlichen Apparat ausgeführt. Es zeigte sich aber bald, dass es mit dieser Anordnung unmöglich war, vergleichbare Resultate zu erhalten. Die ganze Einrichtung war viel zu locker, um damit dieselben Werte jedesmal erhalten zu können. Der von uns in den massgebenden Versuchen gebrauchte Apparat wird am besten durch nebenstehende Figg. 1 und 2 veranschaulicht. Die Fig. 1 zeigt die allgemeine Einrichtung und die Fig. 2 die Anordnung der Flamme und Elektroden. Die Flamme wird nach der Methode von Smithells und Ingle[1]) in ihre zwei Kegel getrennt, und die aus zwei konzentrischen Platin-Iridiumcylindern bestehenden Elektroden werden im Zwischenraume aufgestellt. Jeder Cylinder wird von einem starken, senkrecht umgebogenen Platinstab getragen, welcher etwa 3 cm in die Höhlung des dicken Porzellanrohrs reicht und an einem Platindraht befestigt wird, welcher ganz unten mit dem einen Pole der Batterie in Verbindung steht. Die zwei Porzellanröhren werden von einem Holzklotz getragen und durch eine Gipsfüllung ganz unbeweglich gemacht. Der Holzklotz wird zum Einlassen des Flammenrohrs durchgebohrt und mit einer Rinne versehen, in welcher der Glascylinder steht. Um Luftströme von unten zu vermeiden, giesst man etwas Quecksilber in diese Rinne hinein. Der die Flamme umhüllende Glascylinder wird oben mit einer Glimmerplatte bedeckt, auf deren zentraler Öffnung der obere Flammenkegel brennt. Die Höhe der inneren Kegel blieb ganz konstant während allen Versuchen, wie sich das aus Kathetometerablesungen ergab. Die cylindrische Anordnung der Platinelektroden ist einer aus zwei parallelen Platten bestehend überlegen, indem sie die Folge einer möglichen Abstandsänderung verringert. Der Gasdruck wurde mittels eines Differentialmanometers gemessen, wobei sich eine Niveaudifferenz von etwa 20 cm einstellte. Während der Vorversuche probierten wir verschiedene Abänderungen in der Form des Zerstäubers, und es ergab sich, dass eine mit kugelförmiger Spitze vorteilhafter wie mit kegelförmiger Spitze ist.

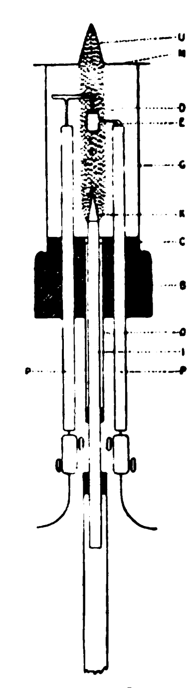


Fig. 2.

U Oberer Flammenkegel.
M Glimmerplatte.
D und *E* Elektroden.
G Glascylinder.
K Unterer Flammenkegel.
B Holzklotz.
PP Porzellanröhre.
I Gasrohr, welches im grösseren Rohr *O* verschiebbar ist.

[1]) Journ. chem. soc. 61, 204 (1892).

Um das Ausscheiden von Kryställchen an der Spitze zu vermeiden, wurde dafür gesorgt, dass die eintretende Luft mit Wasserdampf gerade gesättigt war. Da wir mit einem viel grösseren Luftdruck arbeiteten, wie es gerade nötig war, um den Zerstäuber zu treiben, so wurden irgend welche Unregelmässigkeiten, die vom Arbeiten in der Nähe dieses kritischen Punktes herrühren könnten, vermieden.

Unsere elektrische Quelle bestand aus drei Akkumulatoren, deren Pole durch einen 25 m langen Draht miteinander verbunden waren. Durch zwei schwere Reiter könnten beliebige Potentialdifferenzen zum Gebrauch abgenommen werden. Die kleinen Änderungen in der E. M. K. der Batterie wurden mit Hilfe eines Normalelementes ermittelt und entsprechende Korrektionen eingeführt.

Das Galvanometer (ein Thomsonsches von 5600 Ohm Widerstand), wurde einmal abgelesen, als der Strom durch die Flamme in der einen Richtung floss, ein zweites Mal mit umgekehrter Stromrichtung und das Mittel beider Werte angenommen. Dieses Verfahren wird nötig wegen der sogen. „unipolaren Leitung", welche die Stromstärke einmal vergrössert, das andere Mal verkleinert.

Viele Beobachter haben sich mit der Untersuchung der „unipolaren Leitung" der Flammen beschäftigt. Herwig erklärt es durch die Annahme, dass die Flamme selbst freie Elektrizität besitzt. Aus unseren Versuchen scheint es aber von der Verschiedenheit der beiden Elektroden herzurühren. Die Wirkung ist bedeutend grösser, wenn die cylindrische Anordnung der Elektroden gebraucht wird, als wenn zwei symmetrisch gestellte Platten als Elektroden dienen, wie folgende Versuche zeigen. Die erste Tabelle enthält den Galvanometerausschlag für beide Stromrichtungen, welche mit der cylindrischen Elektrodenanordnung und $^1/_{16}$-norm. Chlorkaliumlösung erhalten wurden.

E. M. K. (Volt)	Galvanometerausschlag	Galvanometerausschlag (umgekehrte Stromrichtung)
5·74	+ 81·3	— 22·5
2·56	+ 69·5	— 18·7
0·815	+ 52·8	— 14·1
0·116	+ 12·1	— 3·0

Die zweite Tabelle enthält entsprechende Zahlen für zwei parallele Elektroden und $^1/_{16}$-norm. Chlorkaliumlösung.

		(Stromrichtung in der Flamme umgekehrt)
43·5	+ 39·7	— 48·8
29·0	+ 33·2	— 41·0
14·5	+ 24·7	— 29·3
7·3	+ 19·4	— 23·0



E. M. K. (Volt)	Galvanometerausschlag	Galvanometerausschlag (Stromrichtung in der Flamme umgekehrt)
2·9	+ 15·1	— 16·9
1·5	+ 12·8	— 14·2

Nun haben Wiedemann und Ebert u. a. a. gezeigt, dass der Durchgang der Elektrizität in Geisslerschen Röhren enorm erleuchtet wird, wenn die negative Elektrode direkt durch ultraviolette Strahlen beleuchtet wird. Wenn wir eine ähnliche Wirkung oder eine Polarisation bei den Flammenversuchen annehmen, ist es wahrscheinlich, dass, wenn die Elektroden nicht ganz gleich gross sind, dieselbe Temperatur und gleiche Oberflächenbeschaffenheit besitzen, eine „unipolare Leitung" erwartet werden darf.

Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Natur und Konzentration des Salzes in der Flamme.

Um Aufschluss auf die Konzentration des Salzes in der Flamme, wenn eine Lösung von bestimmter Stärke zerstäubt wird, zu erhalten, bedienten wir uns der Methode von Arrhenius. Diese besteht darin, dass man die Lichtintensität der durch Zerstäubung einer bekannten Natriumsalz enthaltenden Lösung erhaltenen Flamme mit der, welche man bekommt, wenn eine Natriumsalzperle in der Flamme erhitzt wird, vergleicht. Im letzten Falle schiebt man die Perle hin und her in der Flamme, so dass die Lichtintensität möglichst konstant bleibt, und bestimmt den Gewichtsverlust während einer gegebenen Zeit. Aus zwei solchen Versuchspaaren ergab sich, dass die Salzmenge, welche pro Minute von einer $^1/_2$-norm. Natriumsulfatlösung in die Flamme eingeführt wird, als 0·0016 g angenommen werden konnte. Gouy hat schon gezeigt, dass die Konzentration des Salzes in der Flamme der Stärke der zerstäubten Lösung proportional ist. Aus obigen Versuchen schliessen wir dann, dass etwa $\frac{0·016}{71} \times 2 = 4·5 \times 10^{-5}$ g-Moleküle Salz pro Minute durch Zerstäubung einer normalen Lösung in die Flamme eingeführt wurden[1]).

Arrhenius giebt als Resultate seiner Untersuchung über die hier in Betracht kommenden Verhältnisse folgende Sätze:

1. Alle Salze desselben Metalls zeigen bei gleicher Konzentration dasselbe Leitungsvermögen.

2. Die Leitfähigkeit ist der Quadratwurzel der Konzentration proportional.

[1]) Diese Zahl giebt natürlich nur die Grössenordnung an und macht keine Ansprüche auf Genauigkeit.



Bald nach Anfang unserer Arbeit stellte es sich heraus, dass diese Regelmässigkeiten bei den von uns benutzten Konzentrationen nicht gelten können. Folgende Tabellen geben die Resultate unserer Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und einerseits die Natur des Salzes, andererseits seine Konzentration. Der durch-

Konzentration der Lösung	E. M. K.	KCl	KBr	$KClO_3$	KJ	KNO_3	$\frac{N}{2}K_2SO_4$	$\frac{N}{2}K_2CO_3$	KOH
0·2-norm.	5·60	31·9	31·4	30·5	86·5	193	—	—	276
	0·795	18·9	20·1	16·8	43·2	70·8	—	—	82·6
	0·227	7·34	7·32	6·62	12·8	21·6	—	—	26·6
0·1-norm.	5·60	21·0	21·4	—	37·8	68·3	83·3	76·4	
	0·795	13·4	12·4	—	21·3	29·3	33·4	35·4	
	0·227	5·75	5·74	—	6·2	9·35	11·0	11·2	
0·05-norm.	5·60	14·1	14·7	12·9	22·8	24·5	27·5	27·6	24·1
	0·795	9·23	10·3	8·35	12·8	13·2	13·8	14·2	12·8
	0·227	4·0	4·13	3·81	4·6	5·1	5·71	5·43	5·4
0·02-norm.	5·60	8·93	—	—	—	10·2			
	0·795	6·09	—	—	—	6·63			
	0·227	2·97	—	—	—	3·15			
0·01-norm.	5·60	6·02	6·97	6·77	6·99	7·06	6·33	6·00	6·1
	0·795	4·27	4·90	4·69	4·78	4·84	4·56	4·30	4·05
	0·227	2·17	2·23	2·31	1·97	2·47	2·30	2·20	1·86
0·005-norm.	5·60	5·47	—	—	—	5·27			
0·002-norm.	5·60	—	4·03	—	3·89	—	—	3·73	
	0·795		2·80	—	2·73	—	—	2·59	
	0·227		1·50	—	1·24	—	—	1·45	

Konzentration der Lösung	E. M. K.	NaF	$NaCl$	$NaBr$	NaJ	$NaNO_3$	$\frac{N}{2}Na_2SO_4$	$\frac{N}{2}Na_2CO_3$	$NaOH$
0·5-norm.	5·60	8·98	7·66	9·24	12·5	—	12·6	11·4	12·0
	0·795	4·78	5·37	5·38	5·83	—	6·64	6·60	6·20
	0·227	2·00	2·07	2·11	2·21	—	2·49	2·45	2·61
0·2-norm.	5·60	4·03	4·54	5·56	6·72	5·73	5·99	5·67	
	0·795	2·65	3·14	3·32	3·36	3·77	3·75	3·64	
	0·227	1·39	1·42	1·41	1·39	1·85	1·61	1·71	
0·1-norm.	5·60	—	3·49	—	—	3·88	—	3·78	
	0·795	—	2·45	—	—	2·67	—	2·65	
	0·227	—	1·15	—	—	1·30	—	1·30	
0·05-norm.	5·60	2·91	2·95	3·76	—	—	3·09	3·02	3·00
	0·795	2·08	2·21	2·50	—	—	2·16	2·12	2·07
	0·227	2·98	1·05	0·97	—	—	0·96	0·97	0·98

fliessende Strom wurde für drei verschiedene elektromotorische Kräfte (5·60, 0·795 und 0·227 Volt) gemessen. In allen nachstehenden Tabellen sind die Stromstärken in 10^{-7} Amp. Einheiten angegeben, wenn nicht anders gesagt wird. Ferner ist die Leitfähigkeit der nackten Flamme von der beobachteten abgezogen worden; die Zahlen geben also die Wirkung, welche von dem Salz allein hervorgebracht wird.

Konzentration der Lösung	E. M. K.	*LiCl*	*LiNO*$_3$	*RbCl*	*RbNO*$_3$	*CsCl*	*CsNO*$_3$	*HCl*
0·5-norm.	5·60	1·88	2·28	—	—	—	—	1·08
	0·795	1·09	1·59					
	0·227	1·56	1·89	—	—	—	—	0·35
0·1-norm.	5·60	1·29	1·47	41·4	123·0	123	303	
	0·795	0·87	0·99	26·4	82·4	60·5	115	
	0·227	0·41	0·53	11·3	25·9	22·2	36·6	
0·02-norm.	5·60	—	—	14·8	19·4	17·6	20·1	
	0·795	—	—	9·65	11·6	11·9	13·1	
	0·227	—	—	4·71	5·14	5·1	6·2	
0·004-norm.	5·60	—	—	6·46	5·44	7·98	7·86	
	0·795	—	—	4·51	4·18	5·70	5·51	
	0·227	—	—	2·41	2·26	3·02	2·97	

Aus den Zahlen kann man folgendes schliessen:

1. Bei kleinen Konzentrationen ist die Leitfähigkeit aller Salze desselben Metalls bei derselben Verdünnung etwa dieselbe.

2. Bei höheren Konzentrationen ist dies nicht der Fall. Die Oxysalze besitzen dann eine grössere Leitfähigkeit, und dieser Unterschied steigt mit zunehmender Konzentration, sowie zunehmender elektromotorischer Kraft.

Ausserdem ergiebt sich, dass bei Chlorkalium und Bromkalium die Leitfähigkeit der Quadratwurzel der Konzentration annähernd proportional ist.

Wie Arrhenius schon gefunden hat, und wie auch aus unseren Versuchen hervorgeht (Seite 12), gilt das Ohmsche Gesetz für die Salzdämpfe bei kleinen elektromotorischen Kräften. Um dann eine klarere Übersicht der vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen, haben wir uns den Begriff der molekularen Leitfähigkeit zu Hilfe genommen. Durch Umrechnung erhält man dann die folgende Tabelle; die Zahlen beziehen sich auf eine E. M. K. = 0·220 Volt, bei welcher das Ohmsche Gesetz noch gilt. Bei dieser Umrechnung sind der $^1/_{10}$-norm. Lösungen dieselben Werte zugeschrieben worden, die sie in der vorigen Tabelle haben. Die erhaltenen Zahlen sind dann jedenfalls den molekularen Leitfähigkeiten proportional.

Konzentration der Lösung	KCl	KBr	$KClO_3$	KJ	KNO_3	$\frac{N}{2} K_2SO_4$	$\frac{N}{2} K_2CO_3$	KOH
0·2 -norm.	3·67	3·66	3·31	6·4	10·8	—	—	13·3
0·1 „	5·75	5·74	—	6·2	9·35	11·0	11·2	—
0·05 „	8·0	8·26	7·62	9·2	10·2	11·42	10·86	10·8
0·02 „	14·8	—	—	—	15·7	—	—	—
0·01 „	21·7	22·3	23·1	19·7	24·7	23·0	22·0	18·6
0·002 „	—	75·0	—	67·0	—	—	72·5	—

Konzentration der Lösung	NaF	$NaCl$	$NaBr$	NaJ	$NaNO_3$	$\frac{N}{2} Na_2SO_4$	$\frac{N}{2} Na_2CO_3$	$NaOH$
0·5 -norm.	0·40	0·41	0·42	0·44	—	0·50	0·49	0·52
0·2 „	0·69	0·71	0·72	0·70	0·92	0·80	0·85	—
0·1 „	—	1·15	—	—	1·30	—	1·30	—
0·05 „	0·96	2·10	—	—	—	1·92	1·94	1·96

Konzentration der Lösung	$LiCl$	$LiNO_3$	$RbCl$	$RbNO_3$	$CsCl$	$CsNO_3$	HCl
0·5 -norm.	0·11	0·18	—	—	—	—	0·07
0·1 „	0·41	0·53	11·3	25·9	22·2	36·6	—
0·2 „	—	—	23·5	25·7	29·5	31·0	—
0·04 „	—	—	60·2	56·3	75·5	74·2	—

Daraus können wir folgendes schliessen:

1. Im allgemeinen nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung zu.

2. Die Oxysalze aller Alkalimetalle verhalten sich anders wie die Haloidsalze.

3. Bei allen untersuchten Konzentrationen besitzen die Oxysalze eines und desselben Alkalimetalls dieselbe Leitfähigkeit bei gleicher Verdünnung.

In Bezug auf die Haloidsalze verhalten sich Chlorkalium und Bromkalium einander ganz gleich, während Jodkalium zwischen diesen und den Oxysalzen steht.

Es scheint auch, dass mit zunehmender Konzentration die molekulare Leitfähigkeit der Oxysalze einen minimalen Wert erreicht, wie am besten bei den Kaliumoxysalzen ersichtlich ist. Diese Eigentümlichkeit ist auch bei Rubidium und Cäsium erkennbar. Kein Minimum ist ersichtlich bei den Natrium- und Lithiumsalzen, auch nicht bei den Chloriden von Kalium, Rubidium und Cäsium und bei Bromkalium. Wenn höhere Konzentrationen untersucht werden könnten, dann dürfte

man wohl auch in diesen Fällen ein Minimum erwarten, denn dieses ist bei dem zwischenliegenden Jodkalium schon erkennbar. Auch lässt sich aus der Tabelle ersehen, dass die Konzentration, bei welcher dieses Minimum erreicht wird, für die verschiedenen Metalle einen anderen Wert hat. Von Interesse ist der normale Wert der molekularen Leitfähigkeit des Jodkaliums; entsprechend seinem ganzen Verhalten liegt dieser bei etwa 6, während für die Oxysalze des Kaliums 11 gefunden wird, und der Wert für das Chlorid und Bromid kleiner wie 4 sein muss.

Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit.

In dem von uns benutzten Apparat steigen die partiell verbrannten Gase vom inneren Flammenkegel vertikal nach oben zu dem auf der Glimmerplatte befindlichen äusseren Kegel. Wie Vorversuche zeigten, nimmt die Temperatur der aufströmenden Gase kontinuierlich mit ansteigender Höhe über das Flammenrohr ab. Es schien also von Interesse, den Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit jedenfalls qualitativ zu bestimmen. Mit Hilfe zweier mm-Skalen auf gegenüberliegenden Seiten des Cylinders wurde die Entfernung der Spitze des inneren Flammenkegels von der unteren Seite der inneren Elektrode auf 5, 15 und schliesslich 25 mm gebracht. Um die Temperatur zu messen, wurde ein Platin- Platinrhodiumthermoelement bei jedem obiger Versuche in die Axe der Flamme einmal 2 mm über, das zweite Mal 2 mm unter die Elektroden gestellt und das Mittel beider Strom- und Temperaturmessungen für die Leitfähigkeit der Salze, bezw. Temperatur der Elektrode angenommen. Folgende Tabelle enthält die Versuchsresultate; darin wird für die Temperatur nur der Galvanometerausschlag angegeben; die absoluten Werte wurden nicht bestimmt. Die angewandte E. M. K. betrug 0·22 Volt.

	Höhe der unteren Seite der Elektroden über die Spitze des inneren Kegels	Stellung des Thermoelements	Temperaturausschlag	Leitfähigkeit
(1)	0·5 mm	2 mm über	256	235
	0·5 mm	2 mm unter	375	215
(2)	25 mm	2 mm über	237	85
	25 mm	2 mm unter	311·5	80
(3)	15 mm	2 mm über	250	135
	15 mm	2 mm unter	334	125
(4)	25 mm	2 mm über	240	86
	25 mm	2 mm unter	314	80
(5)	5 mm	2 mm über	259	235
	5 mm	2 mm unter	376	215

Zusammengestellt hat man folgendes Verhältnis zwischen Leitfähigkeit und Temperatur:

Temperatur	Leitfähigkeit
316·5	225
292	130
275·6	82·7

Die Temperaturintervalle in dieser Zusammenstellung entsprechen ungefähr 140, resp. 95°.

Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und elektromotorischer Kraft.

Eine Reihe von Versuchen die hier in Betracht kommenden Verhältnisse klarzulegen, wurden mit verschiedenen Salzen und elektromotorischen Kräften zwischen 0·01 und 45 Volt ausgeführt. In Übereinstimmung mit Arrhenius fanden wir als Hauptresultat, dass für elektromotorische Kräfte bis etwa 0·2 Volt die Elektrizitätsleitung dem Ohmschen Gesetz folgt.

Für grössere Potentialdifferenzen wurde gefunden, dass die Stromstärke viel langsamer zunimmt, wie das Ohmsche Gesetz es verlangt. Nach der Arrheniusschen Theorie sollte dieses Gesetz auch für höhere elektromotorische Kräfte gültig sein; die Abweichungen erklärte er als nur scheinbare.

Eine andere Regelmässigkeit, welche Arrhenius feststellen wollte, war, dass für alle Salze der Zusammenhang zwischen Stromstärke und der elektromotorischen Kraft durch die Gleichung:

$$I = A f(E)$$

ausgedrückt wird, wo I die Stromstärke,
A eine Konstante
und $f(E)$ eine Funktion der elektromotorischen Kraft darstellt, welche unabhängig von dem Salz und seiner Konzentration ist.

Diese Formel haben wir auf unsere Versuchsresultate probiert. Während das Verhalten verdünnter Lösungen mit annähernder Genauigkeit durch diese Gleichung dargestellt werden kann, sind die Abweichungen bei grösseren Konzentrationen mehr wie 100 %.

Im vorigen Jahre haben J. J. Thomson und Rutherford[1]) eine Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Gase, welche unter der Wirkung von Röntgenstrahlen standen, ausgeführt. Sie zeigten, dass für steigende Potentialdifferenzen die Stromstärke mehr und mehr langsam zunimmt, und dass endlich ein maximaler Strom erhalten wird, welcher sich mit zunehmender Potentialdifferenz nicht mehr

[1]) Phil. Mag. (5) 42, 392.

ändert. Ausgehend von der Annahme, dass die Leitung den Ionen zuzuschreiben ist, und dass die Geschwindigkeit, mit welcher diese durch Vereinigung der positiven und negativen Ionen zu neutralen Molekülen verschwinden, dem Quadrat der Ionenkonzentration proportional ist, haben sie die folgende Gleichung aufgestellt:

$$I - i = A \frac{i^2}{E^2},$$

wo I der maximale Strom,

i der Strom entsprechend der Potentialdifferenz E,

und A eine Konstante ist.

Prof. Thomson hat unsere Aufmerksamkeit auf diese Arbeit gelenkt, und die Anwendung dieser Formel auf unsere Versuchsresultate ist mit einigem Erfolg durchgeführt worden.

Wenn man die elektromotorische Kraft auf die Abscisse und die Stromstärke auf die Ordinate aufträgt, laufen die Kurven derart, dass sie für Potentialdifferenzen über etwa ein Volt fast geradlinig sind. Für grössere Potentialdifferenzen kann dann das Verhältnis zwischen Stromstärke c und elektromotorischer Kraft E durch die Gleichung:

$$c = I + k_1 E$$

ausgedrückt werden, wo I und k_1 zwei Konstanten sind.

Diese Gleichung gilt aber nicht mehr für kleinere Potentialdifferenzen. Wenn aber das Verhältnis zwischen Stromstärke und Potentialdifferenz durch die Gleichung $c = i + k_1 E$ dargestellt sind, wo i eine Variable bedeutet, welche bei grosser Potentialdifferenz einen konstanten Wert I annimmt, wie beim Stromdurchgang in einem Gas unter der Wirkung von Röntgenstrahlen, so wird man im stande sein, die kleineren Potentialdifferenzen auch mit in Betracht zu ziehen.

Aus der Analogie der Elektrizitätsleitung in der Flamme und in Gasen, welche der Wirkung von Röntgenstrahlen ausgesetzt worden sind, nehmen wir an, dass dieselbe Gleichung, welche im letzten Falle das Verhältnis zwischen Stromstärke und Potentialdifferenz darstellt, auch das Verhältnis zwischen i und E bei unseren Versuchen geben muss.

Die zwei Gleichungen: $c = i + k_1 E$

und: $$I - i = k_2 \frac{i^2}{E^2}$$

sollten dann die Stromstärke c für jede elektromotorische Kraft angeben.

In den folgenden Tabellen werden die beobachteten Stromstärken für verschiedene Potentialdifferenzen angegeben; daneben stehen die aus den obigen Gleichungen berechneten Werte, und die bei der Berechnung benutzten Werte von k_1, k_2 und I werden hinzugefügt.

E. M. K.	Stromstärke (ber.)	Stromstärke (aus der Kurve)
$^1/_{100}$-norm. KCl und $^1/_{100}$-norm. K_2CO_3.		
	$I = 4{\cdot}50 \times 10^{-7}$	
	$k_1 = 0{\cdot}278 \times 10^{-7}$	
	$k_2 = 0{\cdot}020 \times 10^{+7}$	
0·076 Volt	$1{\cdot}02 \times 10^{-7}$ Amp.	$0{\cdot}80 \times 10^{-7}$ Amp.
0·179	2·05	1·83
0·346	3·10	3·10
0·80	4·22	4·30
1·09	4·50	4·53
2·0	4·96	5·0
5·0	5·87	5·9
$^1/_{10}$-norm. $\frac{K_2SO_4}{2}$.	$I = 4{\cdot}23 \times 10^{-6}$	
	$k_1 = 0{\cdot}74 \times 10^{-6}$	
	$k_2 = 0{\cdot}148 \times 10^{+6}$	
0·10 Volt	$0{\cdot}574 \times 10^{-6}$ Amp.	$0{\cdot}55 \times 10^{-6}$ Amp.
0·214	1·16	1·12
0·516	2·38	2·50
1·04	3·77	3·90
3·20	6·36	6·40
5·0	7·83	7·87
$^1/_5$-norm. KOH.	$I = 16{\cdot}9 \times 10^{-6}$	
	$k_1 = 2{\cdot}10 \times 10^{-6}$	
	$k_2 = 0{\cdot}141 \times 10^{+6}$.	
0·085 Volt	$1{\cdot}07 \times 10^{-6}$	$0{\cdot}96 \times 10^{-6}$
0·184	2·28	2·13
0·407	4·75	4·80
0·666	7·30	7·30
1·18	11·3	11·1
2·00	16·1	15·8
4·08	23·6	23·6
5·97	28·4	28·2
$^1/_5$-norm. KBr.	$I = 2{\cdot}41 \times 10^{-6}$	
	$k_1 = 0{\cdot}135 \times 10^{-6}$	
	$k_2 = 0{\cdot}158 \times 10^{+6}$.	
0·213 Volts	$0{\cdot}73 \times 10^{-6}$ Amp.	$0{\cdot}70 \times 10^{-6}$ Amp.
0·335	1·05	1·07
0·625	1·59	1·73
0·802	1·81	2·00
1·25	2·17	2·23
1·91	2·46	2·45
2·76	2·67	2·69
3·50	2·81	2·85
4·50	3·00	3·02
6·00	3·21	3·20

E. M. K.	Stromstärke (ber.)	Stromstärke (aus der Kurve)
$^1/_5$-norm. $NaCl$.	$I = 3{\cdot}10 \times 10^{-7}$ $k_1 = 0{\cdot}258 \times 10^{-7}$ $k_2 = 0{\cdot}030 \times 10^{+7}$.	
0·12 Volt	$1{\cdot}03 \times 10^{-7}$ Amp.	$0{\cdot}80 \times 10^{-7}$ Amp.
0·33	2·08	2·00
0·40	2·30	2·30
0·74	2·89	3·05
1·12	3·19	3·30
2·00	3·55	3·60
3·00	3·85	3·88
5·00	4.39	4·40

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Stromstärke in obigen Tabellen zeigt, dass das Verhältnis zwischen letzterer und der Potentialdifferenz in befriedigender Weise durch die zwei oben gegebenen Formeln dargestellt werden kann.

Bei Berechnung von i aus den Gleichungen wird man sich bald überzeugen, dass sich dieser Wert mit ansteigender E. M. K. einem Maximum nähert. Im Falle von $^1/_{100}$-n. KCl, $^1/_{100}$-n. K_2CO_3, $^1/_{10}$-n. K_2SO_4, $^1/_5$-n. $NaCl$ wird dieser maximale Wert von i schon bei etwa 5 Volt erreicht.

Interessant ist die Untersuchung, welcher Zusammenhang zwischen den Konstanten I, k_1 und k_2 bestehen müsste, dass die von Arrhenius aufgestellte Gleichung für das Verhältnis zwischen Stromstärke und Potentialdifferenz $C = Af(E)$ (S. 10) gültig sein könnte.

Aus der Gleichung: $I - i = k_2 \frac{i^2}{E^2}$

folgt:
$$i = -\frac{E^2}{2k_2} + \frac{E}{2}\sqrt{\frac{E^2}{2k_2^2} + \frac{4I}{k_2}}.$$

Nun haben wir $C = i + k_1 E$, und wenn daraus i eliminiert wird:

$$C = E\left\{k_1 - \frac{(E - \sqrt{4Ik_2E^2}}{2k_2}\right\}$$
$$= IE\left\{\frac{k_1}{I} - \frac{(E - \sqrt{4Ik_2E^2}}{2Ik_2}\right\}.$$

Wenn daher Ik_2 und $\frac{k_1}{I}$ dieselben Werte für alle Lösungen behielten, würde $f(E)$ in der Arrheniusschen Gleichung $C = Af(E)$ dasselbe für alle Lösungen sein.

Die nachstehende Tabelle enthält die Werte von I, k_1, k_2, $\frac{k_1}{I}$ und Ik_2 für verschiedene Lösungen.

Lösung	$I \times 10^{+7}$	$k_1 \times 10^{+7}$	$k_2 \times 10^{-7}$	$\frac{k_1}{I}$	Ik_2
1/5 -norm. KOH	169	21	0·0141	0·124	2·38
1/5 „ KJ	46·0	7·1	0·0140	0·154	0·645
1/10 „ K_2SO_4	42·3	7·4	0·0148	0·175	0·626
1/5 „ KBr	24·1	1·35	0·0158	0·056	0·381
1/20 „ K_2CO_3	14·5	2·4	0·0143	0·166	0·207
1/50 „ KNO_3	6·66	0·713	0·0144	0·107	0·096
1/50 „ KCl	6·38	0·55	0·0144	0·086	0·092
1/100 „ KNO_3	4·83	0·395	0·0154	0·082	0·075
1/100 „ KCl	4·50	0·278	0·0200	0·062	0·090
1/2 „ Na_2CO_3	6·11	0·927	0·0301	0·152	0·184
1/2 „ $NaCl$	5·5	0·383	0·0296	0·0696	0·163
1/5 „ $NaCl$	3·1	0·258	0·0300	0·083	0·093
1/20 „ NaF	2·12	0·147	0·044	0·0694	0·093
1/10 „ $RbNO_3$	120	18·6	0·00910	0·155	1·09
1/10 „ $RbCl$	25·2	2·56	0·00915	0·102	0·23
1/50 „ $RbCl$	10·8	1·04	0·0124	0·104	0·134
1/250 „ $RbCl$	4·7	0·412	0·0228	0·088	0·107
1/10 „ $CsNO_3$	148	27·8	0·0066	0·188	0·976
1/10 „ $CsCl$	53·5	6·43	0·00682	0·120	0·365
1/50 „ $CsCl$	12·0	1·09	0·0072	0·091	0·087
1/250 „ $CsCl$	5·91	0·465	0·0122	0·0786	0·072
1/2 „ $LiCl$	1·24	0·114	0·083	0·092	0·102
1/10 „ $LiCl$	0·83	0·0825	0·128	0·099	0·106

Aus den angegebenen Zahlen ersieht man, dass $\frac{k_1}{I}$ keinen konstanten Wert besitzt, sondern sich mit der zerstäubten Lösung bedeutend ändert. Für die verdünnteren Lösungen sind die Werte aber nicht weit von 0·08. Ähnliches gilt für den Wert von Ik_2; für die verdünnteren Lösungen gruppieren sich die Zahlen um 0·09. Falls man daher mit nicht zu grossen Konzentrationen zu thun hat, wird die Gleichung $C = Af(E)$ gültig sein, im anderen Falle nicht. Die Werte von k_2 sind beinahe gleich gross für die verschiedenen Salze jedes Metalls, falls I grösser wie 5×10^{-7} Amp. ist. Für kleinere Werte von I nimmt k_2 im selben Verhältnis zu, als I abnimmt, so dass Ik_2 beinahe konstant wird. Aus der Tabelle ergeben sich folgende Werte für $k_2 \times 10^{-7}$, falls I grösser wie 5×10^{-7} ist.

Salze des Cäsiums	0·0066
„ „ Rubidiums	0·0091
„ „ Kaliums	0·0144
„ „ Natriums	0·030
„ „ Lithiums	0·08

Diese Werte von k_2 liegen auf der Kurve $Mk_2 = 0.7$, wo M das Atomgewicht des Metalls ist.

Leitung der freie Säure und Ammoniumsalz enthaltenden Flammen.

Einige Versuche, welche mit Salzsäure, Schwefelsäure, bez. Chlorammonium enthaltenden Flammen ausgeführt wurden, zeigen, dass diese die Leitfähigkeit der Flamme, wenn nur destilliertes Wasser zerstäubt wird, sehr wenig ändern. Folgende Werte zeigen dieses; die Zahlen sind für die Leitfähigkeit der freien Flamme korrigiert worden.

E. M. K. Volt	Destilliertes Wasser	$^1/_2$-norm. HCl	$^1/_4$-norm. H_2SO_4	$^1/_2$-n. NH_4Cl
5·60	0·54	0·92	— 0·03	1·03
0·227	0·05	0·341	+ 0·05	0·32

Bei der hohen Temperatur leidet wohl das Schwefelsäureanhydrid in grösserem Masse Zersetzung.

Versuche mit ungefärbtes Alkalisalz enthaltenden Flammen.

Einer[1]) von uns hat schon gezeigt, dass die rote Färbung einer Lithiumsalz enthaltenden Flamme durch Einführung von Chloroformdampf zum Verschwinden kommt. Es schien also von Interesse, Versuche anzustellen, um zu bestimmen, ob diese Entfärbung der Flamme mit einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit begleitet wird. Die Einführung von Chloroformdampf bietet eine bequeme Methode, grössere Mengen Salzsäure und gleichzeitig brennbaren Kohlenstoff in die Flamme zu bringen. Der Apparat wurde so abgeändert, dass das Leuchtgas beim Drehen eines Hahnes durch ein etwas Chloroform statt Wasser enthaltendes Rohr zu strömen gezwungen wurde. Durch diese Änderung wurde keine Unstetigkeit in der Flamme hervorgerufen, und mittels eines Thermoelements überzeugten wir uns, dass keine namhafte Temperaturänderung in der Nähe der Elektroden stattfand. Folgende Tabelle enthält die beobachteten Zahlen für die Lithiumsalz enthaltende Flamme in gefärbtem und ungefärbtem Zustand.

Lösung	$^1/_2$-norm. $LiCl$		$^1/_{10}$-norm. $LiNO_3$	
E. K.	5·60	0·227	5·60	0·227
Stromstärke:				
Gefärbte Flamme	2·14	0·547	2·01	5·87
Entfärbte Flamme	2·44	0·251	4·50	5·39

Die Versuche zeigen also, dass das Leitungsvermögen nach der Entfärbung nicht verschwindet. Der Einfluss der Entfärbung auf die Leitfähigkeit ändert sich mit der angewandten elektromotorischen Kraft. Bei 5·6 Volt nimmt die Leitfähigkeit zu, bei 0·227 Volt dagegen nimmt sie ab.

Da die Lithiumsalze nur wenig leiten, schien es möglich, dass die beobachteten Änderungen durch die grosse Menge Salzsäure verursacht werden könnten.

[1]) Smithells, Phil. Mag. (5) **39**, 122 (1895).

Weitere Versuche sind dann mit Kalium- und Cäsiumsalzen ausgeführt worden; in diesen Fällen leiten die Salze so gut, dass die obige Möglichkeit vollständig ausgeschlossen ist.

E. M. K.	5·60	1·08	0·227	0·028
CsCl-Lösung:				
Gefärbte Flamme	850	740	264	33
Entfärbte Flamme	1410	700	212	26
KCl-Lösung:				
Gefärbte Flamme	55	—	105	—
Entfärbte Flamme	78	—	93	—

Die Resultate sind also genau dieselben wie bei dem Lithiumsalze. Für eine gewisse Potentialdifferenz würde die Einführung des Chloroformdampfes keine Änderung des Leitvermögens verursachen. Für die benutzte Chlorcäsiumlösung liegt diese bei etwa 1·1 Volt.

Leitfähigkeit der Alkalisalze in der Cyangasflamme.

Da nach der Theorie von Arrhenius, die Ursache der gleichen Leitfähigkeit aller Salze ein und desselben Metalls, eine durch den vorhandenen Wasserdampf hervorgebrachten Umwandlung derselben in das entsprechende Hydrat nach der Gleichung:

$$MX + H_2O = MOH + HX$$

sei, schien es von Interesse, das Leitvermögen in einem viel weniger Wasserdampf enthaltenden Medium zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wählten wir die Cyangasflamme, in welchem Falle der vorhandene Wasserdampf von den kleinen, mechanisch eingeführten Lösungströpfchen allein herrührt. Das Verhältnis der Wasserdampfkonzentration in der Leuchtgas- zu derjenigen in der Cyanflamme wurde auf etwa 10 geschätzt. Wenn die Arrheniussche Annahme richtig ist, könnte man erwarten, dass die in der Leuchtgasflamme beobachtete Gleichheit des Leitvermögens mit der Cyanflamme nicht zustandekommen wird. Bei der Untersuchung wurden $^1/_{50}$-normale Kaliumlösungen benutzt; in der Leuchtgasflamme leiten alle Salze bei dieser Konzentration gleichgut. Zwei Versuche gaben folgende Zahlen für eine Potentialdifferenz gleich 5·55 Volt.

Versuch 1.

Lösung	Leitfähigkeit
$^1/_{50}$-norm. KCl	167·0
$^1/_{50}$-norm. K_2SO_4	177·0
Destilliertes Wasser	6·4
[$^1/_{50}$-norm. K_2SO_4]	[19·4]

Versuch 2.

Lösung	Leitfähigkeit
$^1/_{50}$-norm. KBr	199·0
$^1/_{50}$-norm. KNO_3	205
Destilliertes Wasser	5·7
[$^1/_{50}$-norm. KBr]	[21·8]

Nach jedem Versuch wurde eine Messung unter genau denselben Bedingungen mit einer Leuchtgasflamme ausgeführt, die diesbezüglichen Zahlen sind die in Klammern enthaltenen.

Wenn für die Leitfähigkeit der Cyanflamme ohne Salz und für eine kleine Abänderung der Versuchsbedingungen im zweiten Experiment korrigiert wird, so erhalten wir für die Leitfähigkeit der Kaliumsalze in der Cyangasflamme:

$^1/_{50}$-norm. KCl	161
$^1/_{50}$-norm. KBr	163
$^1/_{50}$-norm. KNO_3	169
$^1/_{50}$-norm. K_2SO_4	171

Das Leitvermögen der vier Salze ist also fast das gleiche bei der benutzten Konzentration; die zwei Oxysalze leiten etwas besser wie die Haloidsalze gerade wie in der Leuchtgasflamme. Die kleinere Wasserdampfkonzentration in der Cyanflamme hat also keinen namhaften Einfluss auf die Leitfähigkeit der verschiedenen Salze. Die untersuchten Salze leiten etwa zehmal besser in der Cyanflamme als in der Leuchtgasflamme; dasselbe Verhältnis gilt für die benutzten Flammen ohne Einführung von Alkalisalz. Eine Cyanflamme, in welcher eine Salzperle gehalten wurde, zeigte elektrisches Leitvermögen in hohem Grade; bei dieser Versuchsanordnung ist fast kein Wasserdampf vorhanden.

Schluss.

Unsere Untersuchungen scheinen darauf hinzuweisen, dass die Leitung der Salzdämpfe elektrolytischer Natur ist. In mancher Beziehung jedoch treten Regelmässigkeiten hervor, welche kein Analogon bei der elektrolytischen Leitung der Salze in Flüssigkeiten finden. Die hohe Temperatur, die entsprechend grössere Beweglichkeit der Moleküle und Ionen, sowie die enorme Herabsetzung der Dichte und Zähigkeit des Mediums und die grosse Verdünnung des Salzes im ersten Falle bieten aber Gründe genug für die Annahme, dass andere Beziehungen zu erwarten sind, obgleich die Leitung in beiden Fällen elektrolytisch sein mag.

Für kleine Potentialdifferenzen gilt das Ohmsche Gesetz, wie schon von Arrhenius gefunden wurde. Um das Verhältnis zwischen Stromstärke und Potentialdifferenz auch bei höheren Werten der letzteren, zu bestimmen, bedienten wir uns einer von Thomson und Rutherford für die elektrische Leitung der Wirkung von Röntgenstrahlen ausgesetzten Gases, abgeleitete Formel. Dabei musste die Thatsache in Betracht gezogen werden, dass die Stromstärke nie ein Maximum erreicht, sondern mit

steigender E. M. K. immer zunimmt. In Bezug auf den Zustand der Salze in der Flamme und die Ursache des Leitvermögens haben wir folgendes in Betracht zu ziehen. Erstens ändert sich die Leitfähigkeit sehr viel mit der Natur des Alkalimetalls; zweitens, die bei höheren Konzentrationen beobachteten Unterschiede in der Leitfähigkeit verschiedener Salze desselben Metalls verschwinden bei grösserer Verdünnung, und drittens haben wir gezeigt, dass sich bei allen Konzentrationen die Oxysalze einander gleich und verschieden von den Haloidsalzen verhalten.

Die Thatsache, dass bei höheren Konzentrationen die Leitfähigkeit der Haloidsalze der Quadratwurzel der Konzentration annähernd proportional ist, weist auf das Vorhandensein eines binären Elektrolyts hin, und da keine Änderung durch die Gegenwart vieler Salzsäure hervorgerufen wird, schliessen wir, dass diese hauptsächlich das Haloidsalz selbst ist. Ferner die gleiche Leitfähigkeit der Oxysalze, welche der des Hydrats sehr nahe steht, ist erklärlich, wenn wir annehmen, dass diese in ein und denselben Körper verwandelt werden, nämlich das Oxyd oder Hydroxyd. Bei den grösseren Verdünnungen erleiden die Haloidsalze wahrscheinlich auch Zersetzung, wobei das Oxyd wieder entsteht; die beobachtete Gleichheit der Leitfähigkeit aller Salze unter diesen Bedingungen ist also erklärlich. Die Frage, ob die Leitfähigkeit mit der Färbung Alkalisalz enthaltender Flammen im engen Zusammenhang steht, kann nach unseren Versuchen verneint werden. Wenn wir das Leitvermögen der Gegenwart von Ionen zuschreiben wollen, muss der Grund der Färbung andererseits gesucht werden. Die Gegenwart von vieler Salzsäure bringt offenbar diejenige Substanz, welche als Ursache der Färbung zu betrachten ist, zum Verschwinden. Wir glauben, dass die Färbung der Gegenwart von Metall im unelektrischen Zustande zuzuschreiben ist, und dass dieser durch Reduktion des gebildeten Oxyds entsteht.

Seit der Ausführung der hier beschriebenen Versuche hat einer[1]) von uns die Arbeit im Cavendish Laboratory zu Cambridge fortgesetzt. Mit einem abgeänderten Apparat ist speziell das Potentialgefälle zwischen den Elektroden und die relative Geschwindigkeit der positiven und negativen Ionen untersucht worden. Die Resultate weisen darauf hin, dass die Ionisation nur an den Elektroden stattfindet, und dass die negativen Ionen eine viel grössere Geschwindigkeit besitzen, wie die positiven.

[1]) H. A. Wilson, Phil. trans. Roy. Soc. **192**, 499—528.

Leeds, The Yorkshire College.

Das elektro-chemische Äquivalent des Kupfers und des Silbers.

Von

Theodore W. Richards, Edwards Collins und **George W. Heimrod.**

(Mit 5 Figuren im Text).

Vor ungefähr vier Jahren unternahmen wir eine Untersuchung, in der wir uns das sorgfältige Studium der wohlbekannten Unregelmässigkeiten des „Kupfervoltameters" vom Standpunkte der modernen Theorie der Elektrochemie zum Ziel gesetzt hatten. Hierzu veranlasste uns besonders der Umstand, dass das Atomgewicht des Kupfers, aus dem Verhältnis seines elektrochemischen Äquivalents zu dem des Silbers berechnet, beträchtlich kleiner ist, als das Atomgewicht, wie es im hiesigen Laboratorium mit rein chemischen Prozessen erhalten ist[1]). Durch unvermeidliche Hindernisse ist die Arbeit allerdings ungebührlich verzögert; doch ist sie jetzt so weit vorgeschritten, wenigstens eine vorläufige Mitteilung zuzulassen. Die Schwierigkeiten, mit denen wir zu kämpfen hatten, lagen hauptsächlich darin, dass nicht nur das Kupfer-, sondern auch das Silbervoltameter sich mit Fehlern behaftet erwies. Inzwischen sind uns Foerster und Seidels ausserordentlich interessante Veröffentlichung, sowie verschiedene andere wertvolle Mitteilungen von Kahle, Patterson und Guthe u. s. w. über verwandte Gegenstände zu Augen gekommen[2]); und da diese einen Teil unseres Gebietes berühren, kürzen sie die Beschreibung unserer Arbeit. Diese zerfällt in zwei Abteilungen, da ein jedes der beiden Elemente eine spezielle Untersuchung verlangte; diese natürliche Teilung ist in unserer Beschreibung beibehalten.

[1]) J. W. Richards, Proc. Am. Acad. 26, 240 (1891). — Zeitschr. f. anorg. Chemie 1, 150. 187 (1892).

[2]) Foerster und Seidel, Zeitschr. für anorg. Chemie 14, 106—140. — K. Kahle. Wied. Ann. 67, 1 (1899). — Patterson und Guthe, Physical Review 7, 257 (1898). — E. H. Griffiths, Nature 56, 258 (1897) etc.

1. Das Kupfervoltameter.

Die Arbeiten von Gore, Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Gray, Shaw, Vanni, Beach und endlich Gannon[1]) wiesen schon seit langer Zeit darauf hin, dass das elektrochemische Äquivalent des Kupfers, wie es gewöhnlich bestimmt wird, unter einer Nebenreaktion leidet, die sich je den Umständen nach mehr oder weniger geltend macht. Selbst ein flüchtiger Überblick über diese sorgfältigen Untersuchungen weist darauf hin, dass der Sitz der Störung an der Berührungsstelle der Kupferkathode mit der Lösung ist, sowie dass die Nebenreaktion dahin wirkt, die Menge des durch den Strom ausgeschiedenen Kupfers zu vermindern. Hierdurch veranlasst, stellten wir eine systematische Untersuchung an über das Verhalten von Kupferplatten in Kupfersulfatlösung, wodurch wir zu Resultaten gelangt sind, die mit denen von Foerster und Seidel übereinstimmen. Und da diese Herren ihre Arbeit mit allen Details beschrieben haben, wollen wir uns darauf beschränken, ein kurzes Résumé unserer Resultate zu geben.

1. Kupfer löst sich langsam in angesäuertem Kupfersulfat, selbst wenn die Lösung von Luft befreit ist und unter Wasserstoff gehalten wird. Durch eine beträchtliche Anzahl Versuche wurde der Verlust an elektrolytisch reinem Kupfer festgestellt und, obgleich nicht ganz frei von Unregelmässigkeiten, doch ungefähr im direkten Verhältnis zur Oberfläche gefunden.

2. Eine stark angesäuerte Lösung ($^1/_5$-norm.) unterschied sich in ihrem Verhalten nicht wesentlich von einer schwach sauren ($^1/_{50}$-norm.); daher können weder die $H^{\cdot}$-, noch die SO_4''-Ionen an der Nebenreaktion besondere Schuld tragen.

3. Caeteris paribus war die Reaktion der Konzentration des Kupfersulfats ungefähr proportional. Ohne Kupfersulfat war selbst in Gegenwart bedeutender Mengen Schwefelsäure die Wirkung sehr gering, solange kein Sauerstoff Zutritt hatte. Daher müssen die Kupferionen das wirksame Agens sein; sie aber können Kupfer nur nach der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} + Cu\,[+ SO_4''] = 2\,Cu^{\cdot}\,[+ SO_4'']$ lösen, oder mit anderen Worten: Es muss sich Cuprosulfat bilden.

4. Bei Zutritt der Luft verläuft solche Reaktion natürlich viel schneller als unter Abschluss von Sauerstoff. Statt eines Verlustes von

[1]) Gore, Nature **25**, 473 (1882). — Lord Rayleigh and Mrs Sidgwick, Phil. Trans. **175**, 458 (1884). — Gray, Phil. Mag. (5) **22**, 389 (1886) und **25**, 179 (1888). — Shaw, Brit. Ass. Rep. 1886, 318 (Phil Mag. (5) **23**, 138). — Vanni, Wied. Ann. **44**, 214 (1891). — Gannon, Proc. Roy. Soc. **55**, 66 (1894). — Beach (Am. J. Sc. (3) **46**, 81. 1893).

ungefähr 0·004mg pro qcm pro Stunde in einer normalen Kupfersulfatlösung bei 20°, wie er zuvor gefunden war, war der Verlust hier beinahe doppelt so gross. Augenscheinlich verwandelte sich das Kuprosulfat in der oxydierenden Umgebung wieder in Kuprisulfat, worauf es Gelegenheit zu erneuter Reduktion bot.

5. Dagegen wurden Kupferplatten in neutraler Kupfersulfatlösung schwerer, indem sie sich mit einer Schicht von Kupferoxydul bedecken. Diese, von der vorigen gänzlich unabhängige Erscheinung findet ihre Ursache in der Hydrolyse des Kuprosulfats, die in angesäuerter Lösung selbstverständlich nicht eintreten kann; folglich ist ein in saurer Lösung elektrolytisch gebildeter Kupferniederschlag frei von Kupferoxydul. Demnach ist es klar, dass in Vanni's Methode — die darauf hinausläuft, die Säuremenge so zu regulieren, dass die Platten weder an Gewicht verlieren, noch zunehmen — aufgelöstes Kupfer durch ein gleiches Gewicht Kupferoxydul ersetzt wird. Vom rein wissenschaftlichen Standpunkte muss dies als fehlerhaft angesehen werden.

6. Wie gewöhnlich der Fall, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung vergrössert; ebenfalls ist die Menge des Kuprosulfats, welche Gleichgewicht bedingt, grösser in heisser Lösung als in kalter.

7. Die Hinzugabe von elektrisch neutralen Substanzen, wie z. B. Rohrzucker, selbst wenn in grossen Quantitäten, hatte, wie wohl leicht vorherzusehen war, keinen nennenswerten Einfluss.

8. Dagegen verminderte ein grosser Zusatz von schwefelsaurem Natrium die Auflösung des Kupfers, wahrscheinlich dadurch, dass die Anzahl der Kupferionen, dem Gesetz der Massenwirkung gemäss, herabgesetzt wurde. Einmal wurde der Verlust sogar bis auf die Hälfte des normalen Wertes herabgedrückt.

Viele obiger Schlüsse können entweder implicite oder explicite in den älteren Mitteilungen gefunden werden, doch ist die Erklärung der Thatsachen, jetzt vermöge der Hilfe, die uns die Dissociationshypothese verleiht, bei weitem mehr in die Augen springend. Die einzige Autorität, die die Löslichkeit des Kupfers in Kupfersulfat bestreitet, ist Schuster[1]), dessen Experimente mit ausserordentlich kleinen Lösungsmengen unternommen waren, welche somit auch nur sehr geringe Mengen Kupfer zur Sättigung bedurften.

Foerster und Seidel haben bewiesen, dass Kupfer in heissem

---

[1]) Proc. Roy. Soc. 55, 84 (1894).

Kupfersulfat löslich ist, sowie dass das Metall beim Abkühlen wieder auskrystallisiert. Derselbe Gedanke hat uns veranlasst, einen Apparat zu konstruieren, der von dem ihrigen etwas verschieden und so arrangiert ist, dass diese Operation ununterbrochen statthaben kann, wobei sich sehr reines Kupfer in schönen kleinen Krystallen bildet:

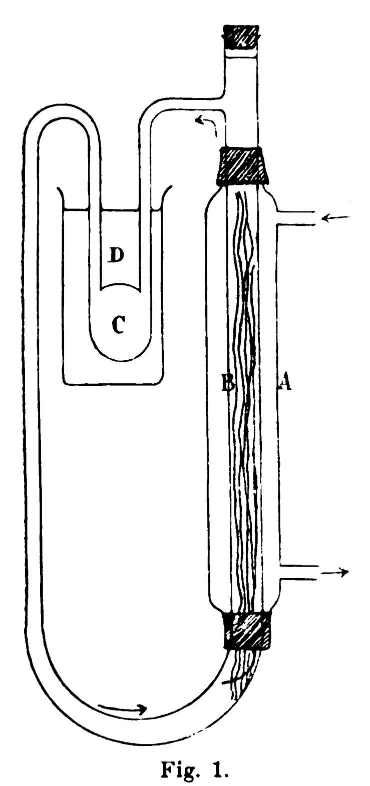


Fig. 1.
Apparat zum Umkrystallisieren von metallischem Kupfer.
A Dampfmantel, *B* Aufzulösender Kupferdraht, *C* Behälter für krystallisiertes Kupfer, *D* Kühlbad.

Eine ringförmige Röhre war in vertikaler Ebene befestigt, wobei ein Schenkel des Ringes mit einem Dampfmantel, der andere mit kaltem Wasser umgeben war. Dadurch musste natürlich die Lösung in beständiger Rotation die Röhre füllen; und wenn eine angesäuerte Kupfersulfatlösung dergestalt über Kupfer passiert, welches im warmen Teil angebracht ist, können beträchtliche Mengen Metall leicht in Lösung gebracht werden. Die Krystalle, die sich beim Abkühlen im anderen Schenkel absetzen, haften dem Glase lose an.

Eine vorteilhafte Anordnung ist durch beigefügte Abbildung erläutert.

Aus diesen, die Wirkung des Kupfers auf eine Kupfersulfatlösung betreffenden Beobachtungen, lassen sich die Vorsichtsmassregeln ableiten, die zu befolgen sind, um einen Kupferniederschlag zu bekommen, der dem wahren elektrochemischen Äquivalent so nahe als möglich entspricht. Und zwar lassen sie sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Lösung muss so kalt wie möglich sein.

2. Die Lösung muss angesäuert sein, um Hydrolyse zu vermeiden.

3. Die Lösung muss so verdünnt sein, wie sich mit der zum Transport des Kupferions erforderlichen Stromstärke zur gegebenen Elektrode verträgt, ohne dass dabei Wasserstoff ent-ionisiert wird. Kleine Elektroden verlangen natürlich stärkere Lösungen.

4. Luft muss sorgfältig ferngehalten werden.

Da selbst beim Gefrierpunkt der gesättigten Lösung die oben erwähnten Störungen sich geltend machen, obgleich allerdings bedeutend

vermindert, so muss auch bei vollständiger Innehaltung obiger Vorsichtsmassregeln der Kupferniederschlag zu klein ausfallen. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, haben Foerster und Seidel[1]) empfohlen, den Elektrolyten von Anfang an mit Kuproionen zu sättigen; doch gehen sie unzweifelhaft hierin zu weit und machen damit wohl den einzigen Fehlschluss in ihrer sonst so wichtigen Arbeit. Es ist ja natürlich, dass, wenn nur Kuproionen zugegen wären, das Gewicht des durch einen bestimmten Strom niedergeschlagenen Kupfers zweimal so gross sein würde, als wie von reinen Kupriionen. Nun ist es allerdings wohl bekannt, dass, wenn Metalle sich gemischt in Lösung befinden, dasjenige Metall sich absetzt, welches der Lösung gegenüber das kleinste Berührungspotential hat. Trotzdem kann man ohne Schwierigkeit aus einer geeigneten Lösung von Kupfer- und Zinksulfaten vermittels eines starken Stromes Messing niederschlagen. Und hier bietet sich uns ein gewisses Analogon, nur muss man nicht vergessen, dass die Ionen sich ineinander umsetzen können, und dass die Kupri- und Kuproionen in einem für jede Konzentration festgesetzten Verhältnis zugegen sein müssen. Falls z. B. ein Teil des Kuprisalzes entfernt würde, müsste auch ein dementsprechend kleiner Teil des Kuprosalzes existenzunfähig werden, und mehr Kupfer müsste sich notgedrungen ausscheiden, um das Gleichgewicht: $2\,Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ herzustellen. Der experimentelle Beweis für diese Folgerungen wird sich später finden.

So sind wir denn zwischen Scylla und Charybdis: Mit einer Kuprilösung muss der Niederschlag notgedrungen zu klein werden, während er mit Kuprolösung zu gross ausfällt. Beide Fehler werden bei niedriger Temperatur vermindert, doch ist es ohne zufälliges Zusammentreffen der richtigen Bedingungen nicht möglich, vermöge des Kupfervoltameters direkt Resultate zu erhalten, die dem Atomgewicht des Kupfers entsprechen. Solcher Zufall würde sich ereignen, sobald die der Kathode durch die Nebenreaktion $Cu^{\cdot\cdot} + Cu = 2\,Cu^{\cdot}$ entzogene Menge genau dem Überschuss an niedergeschlagenem Kupfer gleichkäme, welches von den wenigen in der Lösung zugegenen Kuproionen herrührt. Solch ein glückliches Verhältnis könnte sich natürlich nicht sehr lange erhalten, da die Konzentration der Kupriionen durch den Einfluss der Anode sowohl wie der Kathode beständig sich verringern muss. Nun scheint es auf den ersten Blick hin möglich, die Stromdichte so zu erhöhen, dass alles Kupfer in der Nähe der Kathode ausgefällt würde, doch werden wir Gelegenheit haben, zu beweisen, dass, ehe dies eintrifft, Wasserstoff statt des Kupfers freigesetzt wird.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 137 (1897).

Neben diesen Fehlerquellen kann auch eine vierte noch sich geltend machen, auf die Foerster und Seidel besonders aufmerksam gemacht haben, nämlich die nicht unmögliche Halbentionisation (d. h. partielle Reduktion) des Kuprisalzes vermittelst des elektrischen Stromes ohne gleichzeitigen Niederschlag des Metalls. Hiernach würde die positive Elektrizität die Lösung verlassen, ohne den Niederschlag entsprechend zu vergrössern; und das gefundene Atomgewicht müsste demnach zu niedrig ausfallen. Doch ist es klar, dass sich hierdurch nicht mehr Kuprosalz bilden kann, als dem geringen Verhältnis entspricht, welches durch den Gleichgewichtszustand mit dem in der Nähe befindlichen Kuprisalze bedingt wird. Daher ist diese vierte Fehlerquelle im grossen ganzen identisch mit der ersten, nämlich der Lösung des Kupfers im Kupfersulfat. Die einzige unbeantwortet gebliebene Frage ist nur, ob vermittelst des Stromes, oder ob ohne Hilfe äusserer elektromotorischer Kraft, die Lösung schneller ins Gleichgewicht kommt. Sowohl Gore, wie Gray haben gefunden, wie aus ihren oben erwähnten Mitteilungen ersichtlich, dass nicht allzu kleine Stromdichten die unleugbare Zerstörung des Kupfers eher zu verschlimmern als zu vermeiden bestreben. Dies war wohl zu erwarten, da es ja einleuchtet, dass mit Hilfe von Kuproionen in statu nascendi Gleichgewicht sich schneller ergiebt, als mit einer ungestörten metallischen Oberfläche der Kupferplatte. Doch ist durch diese Herren noch kein Beweis erbracht, dass ein starker Strom einen verhältnismässig geringeren Zuwachs im Gewicht erzeugt, als ein schwacher Strom; ja, Gray behauptet sogar, dass ein starker Strom im stande sei, die Elektroden vor Zerstörung zu schützen[1]). Die Beobachtung, welche ihn zu diesem Schluss geführt hat, werden wir später, als wenigstens teilweise auf anderer Basis beruhend, zeigen.

Der einzige uns offene Weg, die Grade dieser verschiedenen beeinflussenden Reaktionen zu bestimmen, scheint der zu sein, die Grösse der der Flüssigkeit ausgesetzten Kathodenoberfläche zu verändern, da ja eben diese Oberfläche für die wirklich ernstlichen Fehlerquellen verantwortlich ist. Dieser Versuchsanordnung bedienten sich Shaw, jedoch besonders Gray (siehe obige Mitteilung), und zwar sind die Resultate des letzteren so interessant, dass es sich wohl verlohnen wird, Teile der Tafel wiederzugeben, welche seine Beobachtungen versinnbildlicht. Die Abscissen stellen die Anzahl Quadratcentimeter pro Ampère dar, während in den Ordinaten die zugehörigen Mengen des durch

[1]) Phil. Mag. (5) 25, 182 (1888).

einen gewissen Strom in gewisser Zeit niedergeschlagenen Kupfers aufgetragen sind. Die Lösung hatte ein spezifisches Gewicht von etwa 1·13 bis 1·18; d. h. sie enthielt im Liter ungefähr 250 g krystallisierten Salzes.

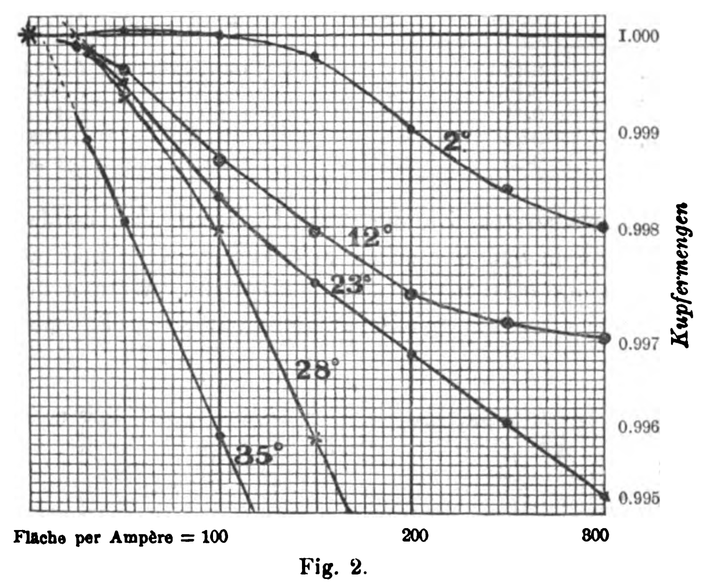


Fig. 2.

Darstellung der Zahlen von Gray (Phil. Mag. (5) 25, 182. 1888).

Es ist ersichtlich, dass mit grossen Kathodenflächen (kleinen Stromdichten) die ziemlich geraden Linien in einem Punkte ausserhalb und über der Tafel zusammenzulaufen bestreben. Dagegen verfehlen alle Kurven, sobald die Stromdichte gross wird, ihr Ziel, indem sie stark nach links abbiegen. Gray beruhigt sich über diese erstaunenswerte Tendenz mit der Annahme des schon erwähnten „schützenden Einflusses" starker Ströme, und nimmt diejenigen Resultate als richtig an, welche er bei + 2° mit Stromdichten grösser als 0·01 pro Quadratcentimeter erhält. Da es nun aber gerade diese Unregelmässigkeit in den höheren Werten des Kupfers war, die uns interessierte — denn wir wissen bestimmt, dass die unteren Werte zu niedrig sind —, so erschien es uns wünschenswert, mehr Aufklärung über diese Frage zu erhalten. Zu dem Zwecke führten wir eine Reihe von Versuchen aus, die der Grayschen ähnlich war; nur benutzten wir eine schwächere Lösung, mit welcher selbstverständlich der Beugungspunkt in der Kurve schon bei geringerer Stromdichte auftreten musste. Derselbe Strom wurde durch Zersetzungszellen gesandt, welche Kathoden und Anoden verschiedener

Grösse in getrennter Lösung von Kupfersulfat (100 g im Liter) enthielten. Die in dieser Weise niedergeschlagenen Quantitäten Kupfer sind in der beifolgenden Tabelle verzeichnet.

Nr. der Analyse	Stromstärke Ampère	Kathodenfläche 50 qcm	Kathodenfläche 25 qcm	Kathodenfläche $12^1/_2$ qcm
a.	0·12	0·07325 g	0·07341 g	0·07345 g
b.	0·19	0·66856	0·66909	0·66921
c.	0·21	0·44460	0·44469	0·44462
d.	0·22	0·31212	0·31225	0·31204
e.	0·25	0·45869	0·45918	0·45907

Am bemerkbarsten ist die Abnahme im Niederschlage an der kleinsten Platte in den Versuchen c, d und e, was einer abwärts gerichteten Biegung in Grays Kurven entspricht. Werden demnach die Resultate seinem Schema gemäss aufgetragen, so erhält man folgende Kurven:

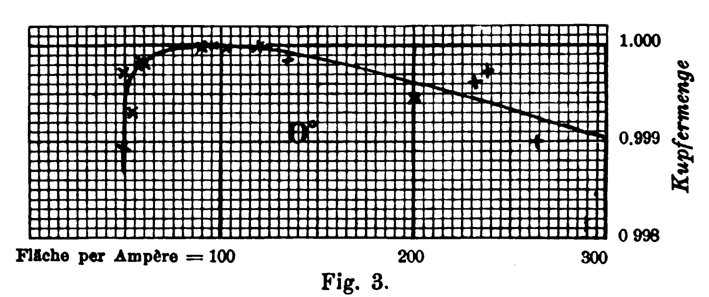


Fig. 3.

Darstellung der Verminderung der Kupfermenge bei kleinen Kathoden (wegen der Entwickelung von Wasserstoff).

Die obige Tabelle ist hier gezeichnet, indem das grösste Kupfergewicht jeder Bestimmung als Einheit angenommen worden ist. Eine grosse Genauigkeit kann hierbei nicht erwartet werden, doch ist sie genügend, eine deutliche Abweichung dort zu zeigen, wo die Ordinate für 100 qcm erreicht ist, und einen plötzlichen Abfall dort, wo die Stromdichte sich 0·02 Amp./qcm nähert.

Eine derartige Kurve kann nur dadurch hervorgebracht werden, dass sich mit erhöhter Stromdichte eine neue, von der Kupri-Kuproreaktion unabhängige Fehlerquelle eingestellt hat, die das Gewicht an Kupfer ebenfalls zu vermindern sucht. Und zwar scheint es nicht schwer, zu sagen, wo diese Quelle zu suchen ist: denn, indem die Stromstärke anwächst, wird das Kupfer in der Nähe der Kathode bald nicht mehr im stande sein, den gesamten positiven Strom zu überführen, und ein Teil wird demnach von dem einzigen anderen positiven Ion, das zugegen ist, geleitet. Der Wasserstoff, welcher somit die Rolle des Kupfers

übernimmt, wiegt bei weitem weniger als das äquivalente Gewicht an Metall. Selbst eine Quantität Wasserstoff, die klein genug ist, um vom Kupfer ohne Oberflächenänderung absorbiert werden zu können, würde einen ungeheuren Gewichtsverlust hervorrufen. Wenn nun die Stromstärke auch nur ein geringes über 0·02 Ampère pro qcm hinausgeht, wird der Kupferniederschlag pulverartig, zwar höchst wahrscheinlich durch den Einfluss des absorbierten Wasserstoffs, und das Defizit nimmt einen riesenhaften Umfang an. Ist es doch eine seit langem wohlbekannte Thatsache, dass diese Stromdichte die Grenze ist, sobald man irgend wie Anspruch auf Genauigkeit macht; unsere Resultate zeigen nur einfach, dass der Wasserstoff auf die Grösse des Niederschlages von Einfluss ist, längst bevor er in den roheren Beobachtungen sich geltend macht; und hier ist der Hauptgrund für die Linksdrehung der Grayschen Kurven zu suchen. Vom rein theoretischen Standpunkte ist die Erscheinung ja auch nur allzu natürlich. Selbstverständlich würde sich mit verdünnteren Lösungen die Wasserstoffbildung schon bei kleineren Stromdichten einstellen.

Um nun zu schwächeren Strömen in nicht allzu starken Lösungen zurückzukehren, wollen wir Versuch a und b betrachten. Hier ist es klar, und zwar nicht nur von unseren Resultaten, sondern auch von denen Grays, dass das Gewicht des Niederschlages annähernd eine lineare Funktion der Kathodenoberfläche ist, oder mit anderen Worten dass die Lösung des Kupfers im Kupfersulfat ungefähr proportional ist der exponierten Kupferschicht, selbst während der Strom geschlossen ist. Da dies nun der Fall ist, ist die sich von selbst ergebende Methode, um das wahre Gewicht an Kupfer zu erhalten, die, auf die Oberfläche Null zu extrapolieren, das heisst, das Gewicht des auf einer mittelgrossen Oberfläche abgesetzten Kupfers um die Differenz zu vergrössern zwischen ihrem Zuwachs und dem auf einer zweimal so grossen Oberfläche erhaltenen. Solch Verfahren würde zweifelsohne zu einer zu grossen Berichtigung führen, da die Lösung sich während der Elektrolyse beständig der Sättigung mit Kuproionen nähert, die dann auch niedergeschlagen werden, ohne in der Korrektion mit in Betracht gezogen zu sein. Trotz alledem entschlossen wir uns, eine Versuchsreihe mit zwei verschieden grossen Platten auszuführen, die Resultate nach obigem Verfahren zu korrigieren und beides, die korrigierten, sowie unkorrigierten Werte, mit einem in den Strom geschalteten Silbervoltameter zu vergleichen, wodurch sich obere und untere Grenzwerte für das elektrochemische Äquivalent des Kupfers festsetzen lassen sollten. Da zu gleicher Zeit niedrige Temperatur angewandt wurde, so hielten

wir es nicht für unwahrscheinlich, die zwei Grenzwerte nahe an einander bringen zu können. Umrühren würde natürlich die Korrodierung verschlimmern [1]), den Fehler aber, der vom Wasserstoff herrührt, vermindern; trotzdem zogen wir es vor, kleine Stromdichten zu benutzen und uns auf die natürliche Konvektion des Elektrolyten zu verlassen, da diese unter solchen Umständen ausreichend ist, solange der Fehler durch Kälte herabgedrückt wird.

Experimenteller Teil.

Das in den folgenden Versuchen benutzte Kupfersulfat war den üblichen Methoden nach gereinigt, dann geraume Zeit mit gefälltem Kupferhydroxyd und darauf mit reinem Kupfer behandelt, um es von allen Spuren von Wismut, Silber etc. zu befreien; hierauf wurde es aus reinstem Wasser krystallisiert. Dieses diente dann zur Bereitung von Kupfer für die Anoden, indem es in mit reinster Schwefel- und Salpetersäure stark versetzter Lösung elektrolysiert wurde.

Das als Anode dienende Silber wurde nach dem bekannten Chlorid-Milchzuckerverfahren von Stas hergestellt und war bei weitem rein genug für diesen Zweck. Das als Elektrolyt benutzte Silbernitrat war aus diesem Silber mittels reiner Salpetersäure bereitet. Es wurde hieraus krystallisiert, dann getrocknet und geschmolzen, um sicher zu sein, dass es vollkommen neutral war. Für die Einzelheiten dieser und einiger anderer Vorsichtsmassregeln sei auf die kürzlich erschienene Veröffentlichungen über das Atomgewicht des Kupfers sowie das einiger anderer Elemente verwiesen.

In allen Versuchen musste der Strom zwei Silber- und wenigstens zwei Kupferzellen durchfliessen, die in solcher Weise hintereinander geschaltet waren, dass jede Gefahr an Stromverlust vermieden war. Alle Berührungsstellen mit dem Arbeitstische waren durch Glasscheiben reichlich isoliert, und alle Drähte waren, soweit dies nur möglich, in direkter Luftlinie angebracht.

Als Kupferzellen gebrauchten wir weithalsige Flaschen von ca. 500 ccm Kapazität, die mit sorgfältig gereinigten Gummistöpseln verschlossen wurden. Durch diese Stöpsel hindurch lieferten Glasröhren den Wasserstoff oder bisweilen Stickstoff, der zum Ausschluss des Sauerstoffs nötig war. In gleicher Zeit dienten die Korke dazu, die Elektroden zu halten.

Jede Zelle war mit zwei Kupferanoden (*B* und *C*) versehen, dagegen waren in allen Versuchen, mit Ausnahme der allerersten, die

---

[1]) Siehe Foersters Abhandlung.

Kathoden aus Platin. Fig. 2, obgleich eigentlich eine spätere Modifikation darstellend, erklärt diese Anordnung zur Genüge.

Am Ende eines jeden Versuches wurde die Kathode sofort in reines Wasser getaucht und nach gründlichem Auswaschen in Wasser und reinem Alkohol in gewöhnlicher Weise getrocknet. Der Elektrolyt enthielt im Liter 100 g krystallisierten Sulfats.

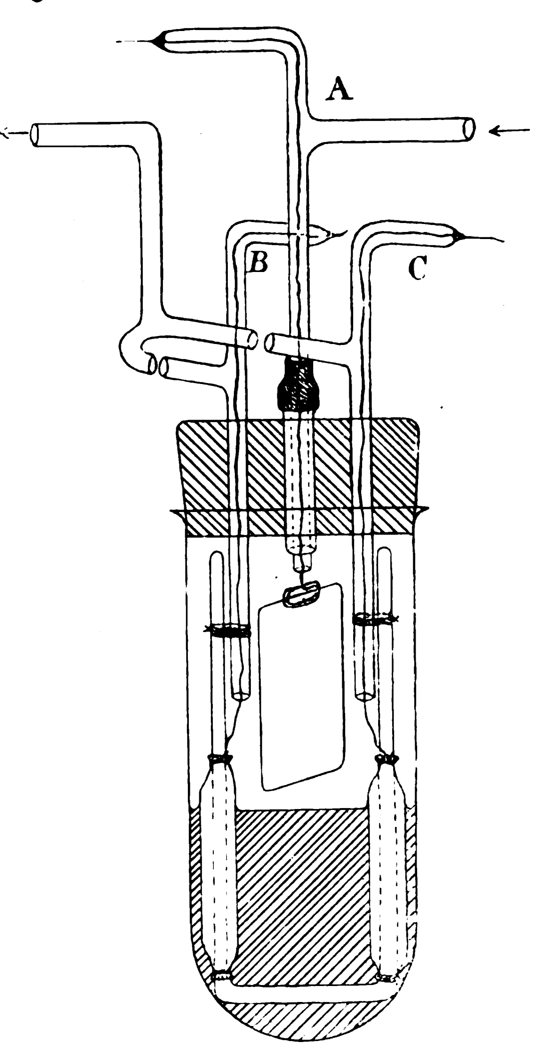


Fig. 4.

Die Silberzellen waren im grossen ganzen denen Lord Rayleighs ähnlich, nur bestanden unsere Kathoden aus leichten grossen Platintiegeln, statt aus Schalen. Die wogen nur ca. 60 g, obgleich sie ungefähr 120 ccm fassten; auch waren sie mit Ausgüssen versehen. Ein Tiegel setzt eine geringere Oberfläche den Unreinigkeiten der Luft aus und gab in unseren Versuchen einen gleichmässiger verteilten Niederschlag als eine Schale. Als Anode diente ein Klumpen reinen Silbers in reines Filtrierpapier gewickelt, und eine 10 %ige Lösung von Silbernitrat wurde als Elektrolyt benutzt. Nach Unterbrechung des Stromes wurde das Silbernitrat durch einen gewogenen Goochfilter dekantiert und die Tiegel viele Stunden lang mit oft erneuertem reinen Wasser gewaschen, nach Ausspülung mit Alkohol wurden sie dann bei 130° getrocknet. Die Dekantate wurden filtriert, um jeden Verlust an Silber zu verhüten, und falls sich Silber im Goochfilter vorfand, wurde dessen Gewicht zu

dem an der Kathode befindlichen grösseren Teile hinzugefügt. In einem oder zwei der ersten Bestimmungen gebrauchten wir als Kathoden Platten statt Tiegel, doch da die hiermit erhaltenen Resultate nicht in irgend wie systematischer Weise sich von den letzteren unterscheiden, ist die Tabelle nicht dadurch kompliziert, dass wir auf diesen unwichtigen Punkt Gewicht gelegt haben. Die Gefahr, Silber von den Kanten der Platte zu verlieren, ist so gross, dass diese Kathodenform bald hat aufgegeben werden müssen.

In der folgenden Tabelle giebt jede horizontale Reihe einen vollkommenen Versuch wieder, der gewöhnlich einen Tag zur Vorbereitung und einen zweiten zur Beendigung erforderte. Anfangs wurden mehr Kupferzellen angewandt, doch als sich später das Silber als ebenso unsicher erwies wie das Kupfer, erhielt das Edelmetall seine volle Vertretung. Einige der ersten Versuche misslangen aus diesem oder jenem Grunde, und sind diese Misserfolge nicht mit in der Tabelle verzeichnet. Die sechs letzten Bestimmungen erlitten jedoch keine Unterbrechung, auch waren hierbei die Verhältnisse bei weitem günstiger als in den früheren, da wir uns im Laufe der Zeit selbstverständlich viel Erfahrung gesammelt hatten. Mit Ausnahme von Versuchen 1 + 2 waren die Kupferlösungen vor der Elektrolyse stets ausgekocht und in einer inerten Atmosphäre auf Null abgekühlt; als inertes Gas diente dabei Wasserstoff. Mit Ausnahme von No. 1, 2, 3 und 6 wurden die Elektrolysen von Anfang bis Ende mit Wasserstoff geschützt.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass jeder korrigierte Kupferwert aus zwei Niederschlägen berechnet ist, von denen der eine auf einer grossen und der andere auf einer kleinen Elektrode abgesetzt ist. Die exponierte Oberfläche der grossen Elektrode war immer ungefähr 50 qcm gross; die der kleinen Platte dagegen stets halb so gross, ausgenommen wo es durch darunter gesetzte Zeichen T angedeutet ist. Die Stromstärken variierten ein wenig, jedoch waren an der kleinen Platte nie mehr als 0·1 Ampère pro qcm, wobei für das ganze System sich die Stromstärke auf ungefähr 0·12 Ampère belief. Solange die Stromstärke diese Grenze nicht überschritt, liess sich keine systematisch verlaufende Änderung entdecken, folglich sind die einzelnen Zahlen in diesem veröffentlichten Bericht ausgelassen.

Die Quantität angewandter Kupfersulfatlösung war ziemlich gross, ja bis zu 200 ccm, da wir damit die schnelle Sättigung mit Kuprosalz zu verhüten gedachten.

Vergleich des Silber- mit dem Kupfervoltameter.

Temperatur des Silbervoltameters = 15° — 25°.
Temperatur des Kupfervoltameters = — 2° — 0°.

	Grosses Kupfer 50 ccm	Kleines Kupfer 25 ccm	Erstes Silber (in Luft)	Zweites Silber (in Luft)	Kupfer korr.	Mittel des Silbers korr. auf das Vak.	Atomgew. des Kupfers $Ag = 107.93$
1	0·44460	0·44469	1·51039	1·51098	0·44478	1·51064	63·56
2	0·31555 [1]	0·31623 [1] [2]	1·07476		0·31645	1·07473	63·56
3	0·24965 [1]	0·24967 [1] [2]	0·84780	0·84808	0·24968	0·84792	63.56
4	1·02182 [1]	1·02189	3·47066		1·02186	3·47056	63·56
5	0·66090 [1]	0·66128 [1]	2·24545		0·66166	2·24538	63·61
6	0·62992 [1]	0·63018 [2]	2·14008	2·14105	0·63027	2·14050	63·56
7	0·45869	0·45907 [2]	1·56000		0·45919	1·55995	63·54
8	0·39140	0·39165 [3]	1·33075		0·39177	1·33071	63·55
9	1·11054	1·11042	3·769[illegible]6	3·77003	1·11030	3·76990	63·57
10	0·67592	0·67578	2·29667	2·29655	0·67564	2·29655	63·51
11	0·48238	0·48235	1·63731	1·63816	0·48232	1·63768	63·58
12	0·83036	0·83064	2·82200	2·82222	0·83092	2·82203	63·56
13	0·63407	0·63449	2·15780	2·15701	0·63491	2·15735	63·53
14	0·69956	0·70029	2·37916	2·37840	0·70102	2·37868	63·61
15	0·84341	0·84375	2·86580	2·86654	0·84409	2·86608	63·57
16	0·87448	0·87455	2·97121	2·97126	0·87462	2·97114	63·54
17	0·69379	0·69392	2·35652	2·35729	0·69405	2·35683	63·57
	11·01704	11·02085			11·02363	37·43593	63·563

Der korrigierte Mittelwelt (siehe Seite 332) des Atomgewichts des Kupfers 63·563 ist mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0·004 behaftet, soweit die zufälligen Ungenauigkeiten in der Versuchsanordnung in Betracht kommen. Indes ist schon früher bewiesen worden, dass ein derartig berechneter Wert einem etwas zu grossem Kupferniederschlag entspricht, da unsere Korrektion den Einfluss der zunehmenden, obgleich beinahe infinitesimalen Menge Kuprosalzes nicht in Betracht zieht. Andererseits aber müssten die Werte, welche sich aus den direkt gewogenen Mengen Kupfers berechneten, notwendigerweise zu klein sein. Die beobachteten Mittelwerte, wie sie sich aus den Summen am Ende der betreffenden Reihen ergeben, sind für die grossen Platten = 63·525 und für die kleinen = 63·547. Es ist daher klar, dass das wahre

---

[1]) So z. B. waren in Versuch 2, 3 und 5 zu gleicher Zeit vier Kupferzellen im Strom. Die Paare stimmten miteinander ausgezeichnet überein, und war die Abweichung nicht mehr als ungefähr 0·03 mg vom Mittel.

[2]) In diesen Versuchen war die kleinere Kupferkathode ein Viertel so gross wie die grössere.

[3]) Hierbei war die kleinere Kupferplatte ein Drittel so gross wie die grössere.

elektrochemische Atomgewicht des Kupfers, wenn es durch Vergleich mit dem Silber berechnet wird, wie solches im gewöhnlichen Silbervoltameter abgeschieden wird, zwischen den Grenzen 63·563 und 63·547 liegen muss. Auch ist nicht zu übersehen, dass ein ähnlicher korrigierter Wert sich aus den Grayschen Resultaten berechnen lässt. Wenn wir nun die strenge Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes annehmen, so muss entweder das Silbervoltameter nahezu 0·1 % zu viel Silber geben, oder der Wert des Atomgewichtes des Kupfers, wie es im hiesigen Laboratorium bestimmt ist (63·604), muss 0·1 % zu hoch sein.

Diese Folgerungen scheinen ziemlich überzeugend, trotzdem aber machten wir den Versuch, noch mehr Licht auf das Kupfervoltameter zu werfen, und zwar durch Änderungen in der Versuchsanordnung. So z. B. versuchten wir Quecksilberkathoden in der Hoffnung, dadurch ein Kupferamalgam zu erhalten, das durch die Nebenreaktion weniger beeinflusst würde, als das Metall selbst; jedoch waren die Schwierigkeiten in der genauen Wägung solch grosser Mengen Metalls, wie sie zur Aufnahme des Kupfers nötig waren, derartig, dass wir diesen Versuch bald als aussichtslos aufgaben. Ausserdem stellten sich auch andere chemische Komplikationen ein, wie z. B. die nicht unmögliche Auflösung des Quecksilbers.

Doch schien es uns sich der Mühe wohl zu verlohnen, einige Kupferbestimmungen in einer mit Kuprosalz gesättigten Lösung zu machen, um den höchstmöglichsten Grenzwert des elektrochemischen Äquivalents in einer von jeder Korrektion gänzlich freien Weise zu erhalten und damit zu gleicher Zeit unsere Kritik der Foerster- und Seidelschen Bemerkung über solche Lösung experimentell auf die Probe zu stellen. Um die Lösung mit Kuproionen zu sättigen, wurden die Platinkathoden über der Lösung mittels ihres Schiebehalters befestigt und der Strom ein oder zwei Stunden lang zwischen zwei mit Filtrierpapier umwickelten und später als Anode dienenden Kupferblechen (*B* und *C*, Fig. 4) hin und her fliessen gelassen. Im Laufe der Zeit wurde die Kathode in die Lösung getaucht, womit die quantitative Elektrolyse begann. Natürlich waren die Lösungen ausgekocht und durch Wasserstoff abgeschlossen. Das gleichzeitig benutzte Silbervoltameter hatte eine verbesserte Form, doch sind die Resultate grösserer Übersicht halber auf das in den früheren Versuchen benutzte Voltameter reduziert. Dies wird späterhin ausführlich erklärt werden.

Dieser Wert des Atomgewichts 63·573 ist 0·06 % höher als der Mittelwert der 40 Resultate in Kupferlösungen und 0·016 % höher als dieser Wert nach der Korrektur. Was nun den Kupferniederschlag

Vergleich des gewöhnlichen Silbervoltameters mit einem bei 0° an Kuprosalz gesättigten Kupfervoltameter.

	Gewicht des Kupfers (im Vakuum)	Gewicht des Silbers (im Vakuum)	Atomgewicht des Kupfers
24	0·71847	2·43935	63·578
25	0·71861	2·43940	63·585
26	0·72019	2·44603	63·556
27a	0·97193	3·30100	63·558
28	0·50916	1·72859	63·582
29a	0·76188	2·58664	63·580
		Durchschnitt	63·573

anbelangt, so ist dieses Resultat zweifelsohne die obere Grenze des elektrochemischen Wertes, obgleich noch immer niedriger als das chemische Atomgewicht. Wir dürfen nicht vergessen, dass bislang noch kein experimenteller Beweis erbracht ist, dass zuviel Kupfer sich abgesetzt hat. Wenn nun das Kuprosalz wirklich einen Teil des Stromes leitet, so muss notgedrungen bei höheren Temperaturen, die ja die Gegenwart von mehr Kuprosalz bedingen, auch der zu beobachtende Wert grösser werden. Dies findet in den folgenden Resultaten seine Bestätigung:

Vergleich des gewöhnlichen Silbervoltameters mit einem bei höheren Temperaturen an Kuprosalz gesättigten Kupfervoltameter.

	Temperatur	Gewicht des Kupfers (im Vakuum)	Gewicht des Silbers (im Vakuum)	Atomgewicht des Kupfers
276	61°	0·97295	3·30100	63·62
296	55°	0·76214	2·58664	63·61

Dieser Anwachs des scheinbaren Atomgewichts von 63·573 bis auf 63·615 ist entscheidend. Selbst ohne jede weitere Kenntnis des Silbervoltameters ist man jetzt im stande, mit ziemlicher Sicherheit vorauszusagen, dass bei noch höheren Temperaturen höhere Resultate erhalten werden, und dass daher der Niederschlag wirklich durch die Gegenwart der Kuproionen zu schwer ausfällt.

Die Resultate aller dieser Operationen geben dem Atomgewicht des Kupfers eine grosse Anzahl scheinbarer Werte. Um das Ganze in wenig Worten zu wiederholen, ist die folgende Tabelle angehängt:

Wie schon früher erwähnt, ist der korrigierte Wert wahrscheinlich ein wenig zu hoch, obgleich immer noch nahe an 0·07 % kleiner als der chemische. Diese Anomalie, im Zusammenhang mit den unerklär-

Die Resultate von Rayleigh, Gray, Shaw, Vanni etc.	63·30 63·50
Grosse Platten in Kuprilösungen, 20° (jetzige Untersuchung)	63·47
" " " " 0° " "	63·525
Kleine " " " " " "	63·547
Mittelgrosse Platten in Kuprolösungen 0°	63·573
" " " " 60° "	63·615
Korrigierte Resultate von Kuprilösungen	63·563
Atomgewicht von Kupfer (chemikalisch bestimmt)	63·604
Abweichung	0·041

lichen Abweichungen in den Resultaten paralleler Bestimmungen mit dem Silbervoltameter (siehe S. 333), veranlassten uns, die Zuverlässigkeit dieses Apparates lange vor der Beendigung obiger Versuche in Frage zu stellen. Daher sind viele der soeben besprochenen Elektrolysen gleichzeitig zur Prüfung der Genauigkeit des Silbervoltameters gebraucht. Die so ineinander greifenden Untersuchungen sind in der Beschreibung getrennt, einzig in der Absicht, eine an und für sich sehr komplizierte Sache dem Leser anschaulicher zu machen. Das Resultat der Experimente mit dem Silbervoltameter ist weiter unten auseinandergesetzt.

II. Das Silbervoltameter.

Der von der soeben besprochenen Arbeit zu ziehende Schluss ist der, dass die in dem von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick in ihrer klassischen Arbeit beschriebenen Silbervoltameter sich niederschlagende Menge Silbers wohl um mehr als 0·05 % zu gross sein kann. Trotz der grossen Sorgfalt, welche diese Forscher anwandten, ist solch eine Abweichung vom richtigen Werte nicht unmöglich; ja, Lord Rayleigh beansprucht für diese Arbeit eine Genauigkeit von nicht mehr als 0·1 %.

Die nächstliegende, nicht unmögliche Fehlerquelle, die einer Untersuchung würdig schien, war die Okklusion (oder besser wohl Inklusion) des Elektrolyten im krystallinischen Niederschlag. Lord Rayleigh hatte dieses nicht übersehen, vielmehr durch einige geniale qualitative Versuche gezeigt, dass dies nicht bedeutend sein könne. Uns schien es indes sich der Mühe zu verlohnen, den Niederschlag quantitativ zu analysieren, und die folgende Tabelle giebt diese Versuchsserie wieder. Hierbei wurde das Silber aufgelöst und mit reinster Bromwasserstoffsäure sehr sorgfältig gefällt und nachher im Goochtiegel gewogen.

Das Resultat dieser Tabelle überraschte uns, da nur wenige krystallinische Niederschläge nicht mehr als 0·01 % eingeschlossener Mutterlauge enthalten. Obgleich der analytische Teil der Arbeit durchaus

Nr.	Silber genommen (Vakuum)	Silberbromid erhalten (Vakuum)	Silber berechnet aus $AgBr$	Verlust	Prozentischer Verlust
30	0·71585	1·24567	0·71573	+ 0·00012	+ 0·017
31	5·43807	9·46557	5·43747	+ 0·00060	+ 0·011
32	3·76993	6·56216	3·76961	+ 0·00032	+ 0·008
33	2·29649	3·99820	2·29674	— 0·00025	— 0·011
34	2·15701	3·75473	2·15689	+ 0·00012	+ 0·006
35	2·37893	4·14187	2·37928	+ 0·00035	+ 0·015
36	2·97120	5·17218	2·97114	+ 0·00008	+ 0·003
					+ 0·007

nicht tadellos ist (denn das Resultat in Experiment 33 kann nur einem Zufall zugeschrieben werden), so ist man doch gezwungen, den Silberniederschlag als nahezu reines Silber anzusprechen. Offenbar sichert die elektrische Niederschlagsmethode eine kompaktere Struktur, als man ohne Anwendung äusserer elektromotorischer Kraft zu erhalten im stande ist. So hat einer von uns in einem auf anderem Wege bei 0° bereitetem krystallinischen Silber dreimal soviel Wasser gefunden. Die Fehlerquelle im Voltameter muss demnach subtiler sein, als die rein mechanische Ursache der Inklusion.

Weiteres Experimentieren mit solchen Silberniederschlägen bewies, dass sie nach gründlicher Waschung durch anhaltende Digestion mit Wasser oder neutraler Silbernitratlösung weder an Gewicht zunahmen, noch verloren. So musste jeder Fehler, wenn ein solcher überhaupt existierte, sich während der Elektrolyse eingeschlichen haben.

Der Verdacht möglicher Ungenauigkeiten im Silbervoltameter ist nicht neu; und ein kurzes Résumé der früher beobachteten Abweichungen ist nötig, um unseren eigenen Gedankengang klar zu machen[1]).

Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick fanden, dass grosse Kathoden höhere Resultate gaben, als kleine, sowie dass warme Lösungen kalten gegenüber schwerere Niederschläge erzeugten. In einigen Fällen beliefen sich die Abweichungen bis auf 0·1 %.

Schuster und Crossley zeigten, dass Niederschläge, die im Vakuum gemacht wurden, ein wenig schwerer waren als solche, die durch denselben Strom in Berührung mit Luft erzeugt wurden, und diese wiederum schwerer als solche, die in einer Sauerstoffatmosphäre gebildet wurden. Meyers bestätigte diese Angaben. Schuster und

[1]) Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. **175**, 458 (1884). — Schuster und Crossley, Proc. Roy. Soc. **50**, 344 (1892). — Myers, Wied. Ann. **55**, 288 (1895). — Rodger und Watson, Phil. Trans. **186**, 631 (1895). — Kahle, Brit. Ass. Adv. Sc. 1892, 148; auch Wied. Ann. **67**, 1 (1898). — Patterson and Guthe, Phys. Review (Ithaca) **7**, 251 (1898).

Crossley bewiesen gleichzeitig, dass mit grossen Stromdichten sich an der Anode Silberperoxyd bilden kann, wodurch in unerklärter Weise eine Verminderung des niedergeschlagenen Silbers erfolgt. Auch wiesen sie darauf hin, dass die von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick beobachteten Abweichungen zwischen grossen und kleinen Schalen verschwindet, sobald die Anoden von gleicher Grösse sind, d. h. „die Anode giebt zu Nebenreaktionen Veranlassung".

Rodger und Watson beobachteten, dass nach beständigem Gebrauch des Elektrolyten der Niederschlag schwerer wird, sowie dass, wenn eine sehr starke, eben angesäuerte Silbernitratlösung mit starkem Strome elektrolysiert wird, die Säure verschwindet, und der Niederschlag bei weitem zu schwer wird. Sie gehen so weit, dieses der Bildung eines Silbersubsalzes zuzuschreiben, „das ein Silberion hat, welches schwerer als das gewöhnliche Silberion ist".

Hinwieder hat Kahle gefunden, dass nach Kochen des Elektrolyten mit Silberoxyd der Niederschlag um 5 in 10000 Teilen vermehrt wird. In einer späteren, äusserst interessanten Mitteilung macht er zum erstenmal darauf aufmerksam, dass sich in verdünnter Lösung eine Säure während der Elektrolyse bildet. Ausserdem zeigt er noch einmal, dass gebrauchte Lösungen zu hohe Werte geben, ein Fehler, welcher zuweilen durch Behandlung mit Silberoxyd vermieden werden kann. Auch zeigen sich zuweilen mit alten sauren Lösungen farbige Flecke im Silber, die scheinbar durch die von der Anode kommende Flüssigkeit erzeugt werden. Solche Flecke bilden sich nicht in neutralisierten Lösungen oder solchen, die in Berührung mit Silber gewesen waren. Kahles hypothetische Erklärung dieser Erscheinung stimmt in allem Wesentlichen mit der von Rodger und Watson gegebenen überein.

Die letzte Arbeit, die uns zu Gesicht gekommen ist, ist von Patterson und Guthe. Hierin widmen die Herren Autoren den Löwenanteil ihrer Aufmerksamkeit einer bewunderungswürdig ausgearbeiteten Behandlung physikalischer Methoden, die zur Bestimmung der elektrischen Einheiten von nöten sind, schenken jedoch den chemischen Fragen wenig Interesse. Da sie konstante Werte durch Behandlung des Elektrolyten mit Silberoxyd erhalten, empfehlen sie dies zum Allgemeingebrauch, obgleich Rodger und Watson sowohl wie Kahle gezeigt haben, dass dies wahrscheinlich zu hohe Werte liefert.

Der Kern alles diesen, soweit es die Unregelmässigkeiten im Silbervoltameter betrifft, ist wohl der:

Eine Substanz, die die Ablagerung von zuviel Silber erzeugt, scheint sich in der Nähe einer grossen Anode zu bilden. Sauerstoff

bewirkt die Zerstörung dieser Substanz, folglich muss sie ein Reduktionsmittel sein. Alle Beobachtungen stimmen mit dieser Auffassung überein. Eine sehr kleine Anode, die eine neue Komplikation mit sich bringt, nämlich die Bildung von Silbersuperoxyd, mag auf die Hervorbringung eines zu kleinen Gewichts an Silber hinauszulaufen; vielleicht dadurch, dass das Silberperoxyd die Reduktionssubstanz oxydiert und somit entfernt. Die Bildung des Reduktionsmittels ist mit der Bildung von Wasserstoffionen in verdünnten Silbernitratlösungen begleitet. Doch kann eine sehr konzentrierte, schwach saure Lösung neutral werden. In warmen Lösungen ist das Reduktionsmittel ein wenig wirksamer als in kalten.

Eine wichtige Frage ist immer noch nicht beantwortet, nämlich: bildet sich die Säure an der Anode oder an der Kathode? Nichts ist wohl leichter, als die Antwort hierauf zu finden; und eine grosse Anzahl Versuche, in denen die Anode mit einer porösen Zelle umschlossen war, bewies endgültig, dass die Säure stets am positiven Pole gebildet wurde. Die Lösung an der Kathode blieb Methylorange gegenüber gänzlich neutral, während die Lösung innerhalb der Zelle eine stark saure Reaktion gab.

In direktem Kontrast mit dem beim Kupfer beobachteten Falle scheinen die Hauptstörungen daher da zu sein, wo die positive Elektrizität in die Lösung eintritt; und offenbar besteht die Elimination der Unregelmässigkeiten darin, diese positive Elektrode mit einem Gefäss zu umgeben, welches wohl die Stromleitung erlaubt, Konvektion jedoch ausschliesst.

Kleine Cylinder aus Pukalschem, porösem Thon (Berlin), so wie sie zu Experimenten am osmotischen Druck in Gebrauch sind, erwiesen sich als ausgezeichnet für solche permeable Schicht. Die kleinen Gefässe waren ungefähr 50 mm in der Höhe und 20 mm im Durchmesser, mit Wänden, die nicht mehr als 1 mm dick waren. Alle Verunreinigungen wurden durch Auskochen mit Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser entfernt. Mittels eines Platindrahtes wurden sie an einem Glashaken suspendiert, der den Draht von jeder elektrischen Verbindung isolierte. In vier Experimenten wurden zwei konzentrische Zellen benutzt, zwischen denen der cylindrische Raum mit Silberoxyd beschickt war, da Kahle gefunden hat, dass dies letztere die reduzierende Wirkung in gebrauchten Lösungen vermindert. Jedoch haben wir dies Arrangement bald aufgegeben. Mit einem Heber liess sich die Lösung innerhalb der porösen Zelle stets auf niedrigerem Niveau halten, als aussen, wodurch ein Ausfluss von innen heraus verhütet wurde.

Die Kathoden bestanden aus grossen, mit Ausguss versehenen Tiegeln, wie schon früher erwähnt. Als Anoden dienten an Silber-



drähten befestigte Stangen reinsten Silbers ($5 \times 1 \times 1$ cm), die jedoch nicht mit Filtrierpapier umwickelt waren; der Elektrolyt enthielt gewöhnlich 10 % reines, frisch bereitetes Silbernitrat.

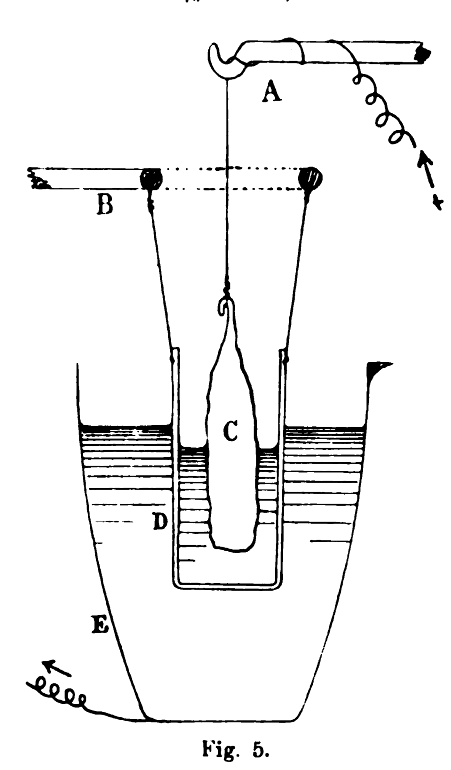


Fig. 5.

Die Temperatur des zu untersuchenden Voltameters wurde durch geeignete Bäder konstant gehalten. Für niedrige Temperaturen entsprach eine Mischung von Eis mit Ammoniumnitratlösung allen Ansprüchen, während für höhere Temperaturen ein grosser, mit reinem Wasser gefüllter Becher von aussen erhitzt wurde. Die Heizung geschah mittels kleiner, den Becher von aussen umgebender, bleierner Dampfröhren, deren Anzahl je nach der gewünschten Temperatur geändert wurde.

Die Manipulation war einfach. Die Platintiegel wurden gereinigt, bei 160° getrocknet und, nachdem sie zwei oder drei Stunden lang in einem grossen, ins Wägezimmer gestellten Exsikkator gekühlt waren, gewogen. Um Stromverluste während der Elektrolyse zu vermeiden, waren alle Stative durch Glasplatten isoliert, und alle Verbindungen in direkter Luftlinie gemacht. Das Ganze war, wie in den früheren mit Kupfer ausgeführten Versuchen, durch ein kleines, mit dünnen, baumwollenen Wänden versehenes Häuschen vor Staub geschützt. Sobald der Strom unterbrochen war, wurde der Elektrolyt entfernt und das Silber zweimal mit Wasser ausgewaschen; eine dritte Füllung wurde darauf zwei oder drei Stunden lang im Tiegel stehen gelassen, und eine vierte blieb über Nacht darin. Die Spülwasser wurden gesammelt und filtriert, falls das Silber irgendwie sich abzulösen geneigt war. In solchen Fällen diente ein Goochfilter dazu, diese Teilchen zu sammeln, während ein sehr kleines Filter, welches nachher verbrannt wurde, die äusserst kleinen Asbestflöckchen auffing, die sich von der Schicht losgelöst hatten. Am nächsten Morgen wurden die Tiegel nochmals gewaschen, zweimal mit reinem Alkohol ausgespült, getrocknet und wie zuvor ge-

wogen. Diese Behandlungsmethode gab Gelegenheit zur Diffusion der Mutterlauge aus den schwer zugänglichen Höhlen in den Krystallen und umging gleichzeitig die Gefahr des Auflösens des Silbers, die kochendes Waschwasser mit sich bringen kann. Wahrscheinlich sind Spuren von Wasser selbst nach Trocknung bei 160° noch zurückgehalten, doch zeigen die Versuche auf Seite 342, dass diese Spuren weniger als 1 Teil in 10000 sein müssen.

Die Wägungen wurden auf der Wage ausgeführt, die in der vorigen Arbeit mit Kupfer benutzt war, und die schon für manche Atomgewichtsbestimmung gedient hat. Die damit erhaltenen Resultate können mit kleinen Gewichten bis zu $^1/_{50}$ mg als zuverlässig angesehen werden. Es wurde stets doppelte Substitution gebraucht, wobei ein ähnliches Gefäss als Tara diente; auch waren die Gewichte selbstverständlich sorgfältig geaicht. Da jedoch nur ein Vergleich von Silber mit Silber in Frage kam, so wurden die Resultate nicht auf Vakuum korrigiert

Der Zweck der unten beschriebenen Arbeit war die Bestimmung der Verhältniswerte, die mittels des Silbervoltameters unter verschiedenen Bedingungen erhalten werden können, sowie die Resultate derartig zu erklären, dass sie den wahren Wert erkennen lassen. Hierzu ist es am besten, eine Methode als Vergleichs-Grundmethode auszuwählen; und da die mit porösem Cylinder bei 20° sich unter allen Versuchsanordnungen bald als fähig erwies, die konstantesten Resultate zu geben, so wurde sie als „Normalmethode" gewählt. So z. B. verursachte einmal derselbe Strom Niederschläge von 2·43744 und 2·43749 g Silber in zwei hintereinander geschalteten Zellen: ein Unterschied von nur 2 Teilen auf 100000.

Hiermit wurden die folgenden Veränderungen des Silbervoltameters verglichen: erstens das Tiegelvoltameter bei 20° mit einer in Filtrierpapier gewickelten Anode, wie solche in den vorigen Experimenten mit Kupfer gebraucht war; zweitens ein Voltameter bei 20° nach Lord Rayleighs „Normalmethode" (mit Platinschale, 10 mm im Durchmesser, die eine 15%ige Silbernitratlösung und eine grosse, in Filtrierpapier gewickelte Silberplatte enthielt); drittens dieselbe Anordnung bei 0°; viertens eine genaue Nachahmung der Patterson und Gutheschen Methode, wozu der Elektrolyt, der in Lord Rayleighs Methode benutzt war, mit Silberoxyd digeriert und dann filtriert war; fünftens die „Methode der porösen Zelle" bei 60° statt bei 20°; sechstens doppelte poröse Zelle, in deren Hohlraum Silberoxyd eingeschlossen war, ebenfalls bei 60°; und endlich die „Methode der porösen Zelle" bei 0°. Die unten folgende Tabelle bedarf kaum irgend welcher Erklärung.

Ein Vergleich obiger Resultate ist höchst lehrreich. Wie deutlich erkenntlich, giebt unsere „normale Methode der porösen Zelle" unter allen versuchten Abarten die niedrigsten Werte. Sodann finden wir, dass Patterson und Guthes Methode ein um ca. 0·12 % höheres Resultat

Das Silbervoltameter unter verschiedenen Bedingungen.

Nummer des Experiments	Gewicht des Silbers (normal) Zelle bei 20–25°	Gewicht des Silbers im untersuchten Voltameter	Differenz	Verhältnis des normalen Silbers zu dem schwereren Niederschlag	Behandlung des Versuchsvoltameters
	g	g	mg		
37	1·94124	1·94267	1·43	1·00074	Kathode ein Tiegel mit Ausguss; Anode in Filtrierpapier, wie die Kupferanode in der vorigen Arbeit
38	1·76283	1·76425	1·42	1·00080	
39	3·04996	3·05270	2·74	1·00090	
			Mittel	= 1·00081	
40	3·09629	3·09918	2·89	1·00094	Methode von Lord Rayleigh, Kathode im Gefäss, Anode eine Platte in Filtrierpapier; bei 20°.
41	2·53256	2·53439	1·83	1·00072	
			Mittel	= 1·00083	
42	2·53256	2·53357	1·01	1·00040	Ebenso bei 0°.
				[1·0012]	Ebenso, warm [1].
43	2·55012	2·55460	4·49	1·00176	Methode von Patterson und Guthe: alter mit Ag_2O gesättigter Elektrolyt.
44	1·89800	1·90238	4·38	1·00230	
			Mittel	= 1·00203	
45	2·44412	2·44599	1·87	1·00077	Anode in poröser Zelle wie im Normalversuch. Temperatur 60° statt 20°.
46	3·29842	3·30036	1·94	1·00059	
			Mittel	= 1·00068	
47	2·63668	2·63822	1·54	1·00058	Wie oben, nur zwei poröse Zellen mit Ag_2O dazwischen (60°).
48	1·72724	1·72724	0	1·00000	
49	2·58463	2·58663	2·00	1·00078	
50	3·09629	3·09988	3·59	1·00116	
			Mittel	= 1·00063	
51	2·55012	2·55029	0·17	1·00007	Anode in poröser Zelle wie im Normalversuch. Temperatur 0°.
52	1·89800	1·89845	0·45	1·00024	
			Mittel	= 1·00015	

giebt, als die von Lord Rayleigh, eine Zahl, die ihrer eigenen Angabe von 0·11 % nicht sehr fern steht; dagegen giebt Lord Rayleighs Methode Resultate, die ungefähr 0·082 % höher sind, als die unserigen. Augenscheinlich ist die in den ersten unserer Experimente gebrauchte

[1]) Aus Lord Rayleighs Zahlen.

Form in allen Hauptteilen derjenigen Lord Rayleighs ähnlich und kann wohl damit zum Mittelwert vereinigt werden. Dagegen ist es klar, dass die Zwischenschaltung des Silberoxyds in den heissen Lösungen variierende und unbefriedigende Wirkung hatte, als ob damit eine neue Fehlerquelle eingeführt sei.

Endlich seheinen die Temperaturänderungen etwas kleinere Abweichungen in den Resultaten mit der „Methode der porösen Zelle“ als in denen mit Lord Rayleighs alter „Normalmethode“ hervorzubringen:

Temperatur	Lord Rayleighs Methode	Poröse Zellenmethode
60°	1·0012 (?)	1·00068
20°	1·00083	1·00000
0°	1·00040	1·00015

Die augenscheinliche Folgerung aus diesen Resultaten ist, dass die poröse Zelle die Kathode wirklich teilweise beschützt, besonders bei niedriger Temperatur. Der scheinbare Zuwachs von 0·015 $^0/_0$ bei 0° war zweifelsohne der Schwierigkeit im Auswaschen des sehr fein verteilten schwammigen Metalles zuzuschreiben, wenn es aus einer gefrierenden Lösung sich absetzt; doch ist Lord Rayleighs Methode mit denselben Fehlerquellen behaftet, wodurch der Vergleich konsequent ist.

Ausser diesem Schlusse ist uns die Wahl einzig in der Annahme gelassen, dass die poröse Zelle eine neue Komplikation hervorruft, wodurch das Gewicht zu niedrig ausfällt; und in der That, ist dies schwer zu widerlegen. Dagegen ist die Art einer solchen Komplikation wohl nicht leicht verständlich.

Um zum ersten Schluss zurückzukommen, der, obwohl Hypothese, doch in vielen Thatsachen Unterstützung findet, geben wir zu, dass die poröse Zelle die Beimischung des hypothetischen komplexen Ions mit der Flüssigkeit an der Anode wahrscheinlich nicht ganz verhütet. Denn selbst, wenn Diffusion gänzlich vermieden wäre, so würden einige dieser Ionen mit dem Strome überführt werden. Sowohl Diffusion als Wanderung erfahren in Geschwindigkeit einen Zuwachs durch Temperaturerhöhung, wodurch selbst mit Benutzung der Zelle eine heisse Lösung einen etwas höheren Wert giebt.

Es ist von grossem Interesse, den Einfluss in Betracht zu ziehen, den dieser kleinere, mit der neuen Methode erhaltene Wert auf das elektrolytische Äquivalent des Kupfers und das elektrische Resultat des Jouleschen Äquivalents haben wird.

Wir kamen am Ende des dem Kupfer gewidmeten Teiles zu dem Ergebnis, dass das Atomgewicht dieses Metalles zwischen den Grenzen 63·547 und 63·563 liegen muss, vorausgesetzt, das Silbervoltameter sei



nicht mit Fehlern behaftet. Jetzt aber hat sich gezeigt, dass dieses Voltameter höchst wahrscheinlich ungefähr 0·081 % zu hoch sei, demnach muss der wahre Wert des Atomgewichts des Kupfers zwischen 63·598 und 63·615 liegen. Da nun die umfangreichen chemischen Untersuchungen am Kupfer, wie sie vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführt sind, den Wert 63·604 ergeben haben, finden wir hier eine bemerkenswerte Bekräftigung der Werte mit dem „porösen Zellenvoltameter".

Hier mögen auch gleichzeitig die Gründe erwähnt sein, warum Kupfer in kalter Silbernitratlösung dle berechnete Menge Silber niederschlägt. Als Anode dient in dieser automatischen Voltabatterie das Kupfer, und somit existieren die Komplikationen, welche an der Silberanode entstehen, hier nicht. Hinwiederum bildet Silber die Kathode, womit die an der Kupferkathode entstehenden Komplikationen wegfallen. Die Spur von Kuprosalz, die sich unzweifelhaft an der Anode bildet, zersetzt die sehr kalten Salpetersäureionen nicht, sondern schlägt früher oder später ihr Äquivalent an Silber nieder. Auch ist der Vorgang so langsam bei niedriger Temperatur, dass die Stromdichte da, wo das Silber sich niederschlägt, sehr gering ist, und folglich ist auch keine Gefahr vorhanden, dass sich eine wägbare Menge Kupfers mit dem Silber absetzt[1]); und die Konzentrationswirkung verhindert den Niederschlag des Silbers, wo das letztere beinahe in der Lösung erschöpft ist.

Es ist möglich, an den verschiedenen Werten, die dem elektrochemischen Äquivalente des Kupfers und Silbers gegeben sind, mit Hilfe obiger Tabellen eine Korrektion anzubringen. Eine derartige Berechnung findet sich weiter unten, und obgleich sie nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen kann, zeigt sie doch im allgemeinen den Einfluss der hier betrachteten Unregelmässigkeiten:

Das Mittel aus diesen Werten ist ungefähr 0·0011173, doch ist 0·0011172 (Mittel der beiden Extremen) vielleicht ein etwas sicherer Wert.

		(Gewicht pro zwei Amp.)
Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick	$\frac{0·0011179}{1·00082}$	= 0·0011170[2])
Fr. und W. Kohlrausch	$\frac{0·0011183}{1·00082\ (?)}$	= 0·0011174

[1]) Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. **175**, 470 (1884).

[2]) Der wahrscheinliche Grund, warum dieser Wert so niedrig ausgefallen ist, liegt darin, dass Lord Rayleigh das Silber wusch und sehr hoch erhitzte. Alle anderen Werte, inkl. unsere eigenen, mögen ein wenig hoch sein, wegen Spuren eingeschlossener Mutterlauge. Bislang ist kein Versuch angestellt, die Resultate auf diesen nicht unmöglichen Fehler hin zu korrigieren. Die Resultate von Masquart (Journ. de Phys. (2) **3**, 283. 1884) und Pellat und Potier (Journ. de Phys. (2) **9**, 381. 1890), Köpsel, Heydweiller etc. sind in obiger Tabelle weggelassen,

(Gewicht per zwei Amp.)

Kahle (frische Lösungen) $\frac{0{\cdot}0011182}{1{\cdot}00082} = 0{\cdot}0011173$

Patterson und Guthe $\frac{0{\cdot}0011192}{1{\cdot}00203} = 0{\cdot}0011174$

Dieser Wert der elektrochemischen Zahl des Silbers kann zur Berechnung der des Kupfers durch Multiplikation mit dem Verhältnis der chemischen Äquivalente dienen; denn wir haben ja gezeigt, dass der wahre Wert dem Faradayschen Gesetze innerhalb eines Teils auf 5000 entspricht. Demnach möge $0{\cdot}0011172 \times \frac{63{\cdot}604}{215{\cdot}86} = 0{\cdot}0003292$[1]) pro Ampère Sekunde angenommen werden. Somit entsprechen 96610 Coulombs einem g-Äquivalent eines Elektrolyten.

Diese Zahlen sind von theoretischem Standpunkte aus von Interesse, doch muss sich ihr praktischer Wert zur Bestimmung der Stromstärke nach der Leichtigkeit ihrer Anwendung richten. Die Kupferzahl ist das Mittel zweier Grenzwerte und kann nicht leicht mit Genauigkeit erzielt werden; empirische Tafeln, wie Gray sie veröffentlicht hat, geben daher wahrscheinlich die handlichste Art der Stromberechnung aus dem gegebenen Kupferniederschlag. Dagegen ist die Komplikation, welche durch die poröse Zelle in den Silberbestimmungen eingeführt wird, nicht sehr ernstlicher Art, und die Resultate scheinen vertrauenserweckend zu sein. Offenbar würde irgend eine Form, die mit konstanten Resultaten vervielfältigt werden könnte, falls sie ein für alle Mal genau mittels bekannter Ströme geaicht ist, allen praktischen Anforderungen entsprechen; eine Methode aber, die konstant ist, weil die Fehlerquellen wenigstens teilweise entfernt sind, ist sicherlich unserer Aufmerksamkeit würdig.

Hiermit drängt sich uns eine kürzlich entstandene Besprechung der elektrischen Bestimmungen des Jouleschen Äquivalents auf, welche auf der Messung der Wärme beruht, die eine bestimmte Quantität elektrischer Energie entspricht. Griffiths macht in einem Anhang[2]) zu seiner umfangreichen Arbeit über diesen Gegenstand darauf aufmerksam, dass ein 0·1 %iger Fehler im elektrochemischen Äquivalent des Silbers die Differenz zwischen seinem Werte des mechanischen Wärme-

da sie kein Licht auf die chemischen Schwierigkeiten werfen. Auch sind einige zu hoch und andere zu niedrig und würden somit nicht viel Einfluss auf den Mittelwert haben.

[1]) Der Wert 0·0003294 von Beach (Americ. Journ. Sc. (3) **46**, 81. 1893) ist wahrscheinlich durch Anwesenheit von Kuprosalz beeinflusst. Die anderen früheren Resultate sind also kleiner wie die unserigen.

[2]) Nature **56**, 258 (1897).

äquivalents und demjenigen Rowlands beseitigen würde. Griffiths' Gleichung zur Berechnung dieses Wertes ist:

$$g = \frac{E^2}{R.M}\left(\frac{\delta t}{\delta \theta}\right),$$

worin E den konstanten Potentialunterschied, R den Widerstand, welcher Elektrizität in Wärme umwandelt, M die Wärmekapazität des Systems, δt das Zeitintervall und $\delta\theta$ den Temperaturwechsel angiebt. Das elektrochemische Äquivalent des Silbers kommt dabei in der Bestimmung des Wertes E in Bezug auf R ins Spiel. Griffiths' Wert für g ist grösser als Rowlands, folglich ist sein Wert für E grösser als der, welchen Rowland beobachtet haben würde, hätte er eine elektrische Methode benutzt; oder, in anderen Worten, könnte eine zu kleine Menge Silber in den Berechnungen von Griffiths' E als die dem Ampère entsprechende, zu Grunde gelegt sein. Solche Ungenauigkeit kann sich in zweierlei Weise einschleichen. Entweder können die ursprünglichen Forscher, die über das Ampèreäquivalent arbeiteten, durch die elektromagnetischen Methoden zur Bestimmung der Energie eines Ampères, dazu veranlasst sein, die Stärke ihrer Ströme zu überschätzen; oder aber sie haben ein Voltameter gebraucht, welches einen kleineren Niederschlag erzeugte, als das von Glazebrook zur Aichung der Griffithsschen Elemente benutzte. Die letztere Annahme ist die einzige, in der das Voltameter in Betracht kommt, denn es ist klar, dass ein konstanter Fehler in der Silbermenge, der also sowohl im ursprünglichen Vergleich des Ampèrewertes, wie in der Aichung der Griffithsschen Elemente sich vorfände, von keinem Einflusse sein kann: Das Gewicht an Silber würde sich vom Endwerte einfach eliminieren. Die einzig sichere Art, derartige Resultate zu vergleichen, besteht darin, alle Zahlen auf eine Grundmethode des Silbervoltameters, welches im stande ist, konstante Werte zu geben, zu beziehen, wie es oben geschehen ist. Patterson und Guthe, in ihrer sonst wertvollen Arbeit, scheinen dies nicht vollkommen gewürdigt zu haben und machen die Verwirrung nur noch schlimmer, indem sie scheinbar annehmen, dass die mit ihrem die Fehler vermehrenden Voltameter erhaltenen Resultate direckt auf Griffiths' Äquivalent anwendbar seien (siehe Reihe 4, Seite 281 in ihrer Veröffentlichung in „Physikal Review“ Band VII).

Unsere Abhandlung ist durchaus nicht eine abschliessende Besprechung der hierin erörterten Punkte; sie dient vielmehr als vorläufige Mitteilung, und wir sind augenblicklich damit beschäftigt, die Genauigkeit des „Voltameters mit poröser Zelle“ strenger auf die Probe zu stellen, sowie auch vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus den

Gründen der Anomalien nachzuspüren, die damit unschädlich gemacht werden. Etwas Licht ist schon erhalten, und mehr scheint nicht mehr fern zu sein.

Zum Schluss möge ein kurzes Résumé der Hauptpunkte, die hier behandelt sind, als Index der komplizierteren Details dienen.

1. Metallisches Kupfer löst sich in Kupfersulfat unter Bildung von Kuprosulfat, und sobald Säure nicht zugegen ist, bildet sich Kupferoxydul oder -hydroxydul durch Hydrolyse; kurz die meisten der Foerster- und Seidelschen Resultate finden Bestätigung.

2. Dagegen zeigt sich, dass die Sättigung der Lösung mit Kuprosalz zu hohe Resultate im Kupfervoltameter ergiebt.

3. Vannis Methode, das Kupfervoltameter mittels der Quantität Säure, die zugegen ist, zu regulieren, ist nicht berechtigt, obgleich die Resultate nicht sehr fehlerhaft sind.

4. Bevor die Kupferlösung so weit verdünnt ist, dass ihre lösende Wirkung mit gegebener Stromdichte vernachlässigt werden kann, verhindert die Ausscheidung von Wasserstoff die genaue Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents, selbst ehe Wasserstoff wirklich in Bläschen freigemacht wird. Daher ist der Gebrauch einer kleinen Kathode jenseits einer von der verlangten Genauigkeit abhängigen Grenze, gefährlich. Mit kleinen Stromdichten kann eine annähernde Korrektion für die Oberfläche der Kathode gemacht werden.

5. Einige nicht unmögliche Fehlerquellen im Silbervoltameter sind durch einfache Handgriffe umgangen; mit Hilfe dieses Apparats sind die älteren Methoden miteinander verglichen. Die Gefahr eines Irrtums wird klargemacht.

6. Das elektromotorische Äquivalent des Silbers scheint ungefähr 0·0011172 g pro Ampère pro Sekunde zu sein.

7. Das elektrochemische Äquivalent des Kupfers scheint zwischen 0·00032915 und 0·00032925 g pro Ampère pro Sekunde zu liegen.

8. Die Abweichungen zwischen den chemischen Atomgewichten des Kupfers und Silbers und ihren elektrochemischen Äquivalenten ist erklärt; daher ist Faradays Gesetz mit zwei Kathionen strenger als früher bestätigt. Oder umgekehrt, angenommen Faradays Gesetz sei streng bewiesen, so liefert die Übereinstimmung einen Beweis der Genauigkeit der neuen Methode.

Harvard University Cambridge (Mass.), 14. Oktober 1899.



Über Katalyse durch Neutralsalze[1]).

Von

Hans Euler.

In einer Abhandlung über die Theorie katalytischer Reaktionen[2]) hat der Verfasser, von der Voraussetzung ausgehend, dass alle chemischen Verbindungen als Elektrolyte zu betrachten sind, den Satz aufgestellt:

Jede chemische Katalyse besteht in der Veränderung der Konzentration der an der (beschleunigten oder verzögerten) Reaktion beteiligten Ionen.

Eine scheinbare Ausnahme hiervon bildet die Katalyse durch Neutralsalze.

Die Ionen der letzteren treten in den beschleunigten Prozessen, wie z. B. demjenigen der Esterzersetzung, welcher nach nach der Gleichung

$$CH_3\overset{-}{COO}.C_2\overset{+}{H_5} + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = CH_3\overset{-}{COO}.\overset{+}{H} + C_2\overset{+}{H_5}.\overset{-}{OH}$$

verläuft, offenbar nicht auf.

Es soll in Folgendem gezeigt werden, dass es sich auch hier wirklich um eine Vermehrung der reagierenden Ionen handelt.

I. Versuche über die Neutralsalzwirkung bei der Inversion des Rohrzuckers.

Die experimentelle Bearbeitung dieses Gebietes ist von Löwenthal und Lenssen[3]) begonnen worden; die wesentlichsten Resultate in Bezug auf dieses Problem verdanken wir J. Spohr[4]) und Arrhenius[5]).

Dem von den genannten Autoren gegebenen Thatsachenmaterial war noch eine Untersuchung zuzufügen über die Abhängigkeit der Neutralsalzwirkung:

1. Von der Konzentration des Rohrzuckers.
2. von der Temperatur.

---

[1]) Aus: Öfversigt af K. Svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar Nr. 5. 10. Mai 1899.

[2]) Öfversigt af K. Svenska Vet. Akad. Förh. Nr. 4, 1899.

[3]) Journal f. prakt. Chemie 85, 321 (1862).

[4]) Jahrb. für prakt. Chemie (2) 32 und 33. — Diese Zeitschr. 2, 194 (1888).

[5]) Diese Zeitschr. 4, 226 (1889).

Ferner wurden:

3. Bezüglich des Einflusses der Konzentration der Säure die vorliegenden Resultate durch eine Anzahl neuer Versuche ergänzt.

1. Anordnung und Ausführung der Versuche.

Die Versuchsmethode war im wesentlichen die von Ostwald[1]) und seinen Schülern benutzte.

Als Beispiel sei die Herstellung einer Lösung erwähnt, welche in 100 ccm 10 g Zucker enthalten, in Bezug auf Salz 0·5-normal, in Bezug auf Säure 0·25-normal sein sollte:

50 ccm mit Kampfer sterilisierte, 20 % Zuckerlösung[2]) und 25 ccm 2-norm. Salzlösung, auf die Versuchstemperatur vorgewärmt, wurden in einem Thermostaten Ostwaldscher Konstruktion in ein gut ausgedampftes Jenaer-Kölbchen pipettiert. Nach kurzer Zeit hatte die Mischung die gewünschte Temperatur angenommen; sie wurde dann mit 50 ccm 0·5-normaler, gleichfalls vorgewärmter Salzsäure versetzt, geschüttelt und nach etwa 5 Minuten zum erstenmal polarisiert. Zu allen Versuchen wurden Parallelversuche mit destilliertem Wasser statt Salzlösung angestellt.

Korrektionen wegen der Kontraktion bei Zusatz von Salzlösungen und wegen der Wärmeausdehnung wurden nicht angebracht.

Die Temperaturen 28°, 40° und 50° konnten auf 0·1° konstant gehalten werden. Die Schwankungen des Wasserbades von Zimmertemperatur (16°) waren erheblich grösser, wofür entsprechend korrigiert wurde.

Das Polarisationsinstrument war ein Laurentscher Halbschattenapparat, dessen hintere Scheibe in halbe Grade geteilt war, während ein Nonius Minuten abzulesen gestattete.

Jede Ablesung ist das Mittel aus 8—10 Einzelbeobachtungen. Die Lösungen befanden sich hierbei in sog. Wasserbadröhren von 2 dm Länge, die (konstante) Temperatur des durchfliessenden Kühlwassers war 13° für die bei 40° und 28° ausgeführten Versuche; der Inversionsvorgang wurde durch die schleunige Abkühlung innerhalb ½ Minute so gut wie vollkommen gehemmt. Die bei der Temperatur 16° untersuchten Lösungen wurden während der Ablesung in den Polarimeterröhren auf der Reaktionstemperatur (16°) gehalten.

---

[1]) Siehe Ostwald, Journ. f. pr. Chemie **29**, 388 (1884) und **31**, 308 (1885).

[2]) Der Kürze wegen sei so eine Lösung bezeichnet, welche 20 g Zucker in 100 ccm enthält. Auch bei Ostwald (loc. cit.) ist unter Prozenten die Anzahl g per 100 ccm Lösung verstanden.

2. Die erhaltenen Konstanten.

Jede der in Folgendem mitgeteilten Zahlen ist das Ergebnis einer Versuchsserie. Bei jeder derselben wurden vier Konstanten genommen, die in den meisten Fällen um weniger als $^1/_2$ $^0/_0$ differierten. Versuche mit grösseren Differenzen wurden nicht berücksichtigt.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich von Frl. stud. E. Molin unterstützt worden, wofür ich ihr auch hier meinen besten Dank ausspreche.

Erste Versuchsreihe.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure: $^1/_{32}$-norm. Temperatur: 28°.

I. Konzentration des Rohrzuckers: 5 g in 100 ccm Lösung.

Ohne Salz	$^1/_8$-norm. *KCl*	$^1/_4$-norm. *KCl*	$^1/_2$-norm. *KCl*
1·517	1·637	1·709	1·855
1·507	1·606	1·692	1·884
1·510	1·625	1·696	1·865
1·491	1·609	1·701	1·877
1·506	1·619	1·700	1·870

II. Konzentration des Rohrzuckers: 20 g in 100 ccm Lösung.

Ohne Salz	$^1/_8$-norm. *KCl*	$^1/_4$-norm. *KCl*	$^1/_8$-norm. *KCl*
1·743	1·871	2·014	2·218
1·736	1·892	1·988	2·211
1·768	1·886	2·008	2·230
1·767	1·888	1·994	2·221
1·753	1·884	2·001	2·220

Zweite Versuchsreihe.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure: $^1/_8$-norm. Temperatur: 28°.

I. Konzentration des Rohrzuckers: 2·5 g in 100 ccm Lösung.

Ohne Salz	$^1/_8$-norm. *KCl*	$^1/_4$-norm. *KCl*
6·344	6·722	6·900
6·428	6·646	6·760
6·456	6·615	7·077
6·380	6·738	—
6·402	6·680	6·912

II. Konzentration des Rohrzuckers: 10 g in 100 ccm Lösung.

Ohne Salz	$^1/_8$-norm. *KCl*	$^1/_4$-norm. *KCl*	$^1/_2$-norm. *KCl*
6·812	7·146	7·553	8·220
6·752	7·216	7·591	8·275
6·867	7·180	7·529	8·315
6·768	7·210	7·572	8·350
6·800	7·188	7·561	8·290

Dritte Versuchsreihe.

Konzentration der Chlorwasserstoffsäure: $^1/_{32}$-norm.
Konzentration des Rohrzuckers: 5 g in 100 ccm Lösung.
I. Temperatur: 40°.

Ohne Salz	$^1/_8$-norm. KCl	$^1/_4$-norm. KCl
7·660	8·382	8·660
7·736	8·250	8·731
7·700	8·338	8·590
7·703	8·261	—
7·700	8·310	8·660

II. Temperatur: 50°.

Ohne Salz	$^1/_8$-norm. KCl	$^1/_4$-norm. KCl
27·29	29·03	30·35
27·47	29·98	30·47
27·20	29·19	30·58
27·42	29·21	30·65
27·34	29·11	30·51

Vierte Versuchsreihe.

Konzentration des Rohrzuckers: 10 g in 100 ccm Lösung.
Konzentration der Säure: $^1/_8$-norm.
Temperatur: 16°.

Ohne Salz	$^1/_8$-norm. KCl	$^1/_4$-norm. KCl
1·153	1·233	1·300
1·168	1·230	1·288
1·163	1·236	1·298
1·159	1·241	1·306
1·161	1·235	1·298

Resultate.

In Tabelle 1 und 2 sind die gewonnenen Mittelwerte so zusammengestellt, dass der Einfluss der Konzentration des Rohrzuckers leicht ersichtlich wird. (Tab. 1 u. 2.)

Neben den Konstanten der ohne Salzzusatz ausgeführten Kontrollversuche sind die Konstanten für diejenigen Lösungen eingetragen, welche in Bezug auf KCl $^1/_8$-, $^1/_4$- und $^1/_2$-norm. sind. Daneben steht die prozentische Erhöhung, welche sich direkt aus beiden vorhergehenden Konstanten ergiebt, und weiteres unter „‰ Erhöh. korr." diejenige Erhöhung, welche man erhält, wenn die Abnahme der Dissociation der Chlorwasserstoffsäure berücksichtigt wird [1]).

[1]) Hinsichtlich dieser Korrektion siehe Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 238 (1889).

Der Zusammenstellung kann unmittelbar der Satz entnommen werden:

Die Wirkung kleiner Mengen von Neutralsalz ist nahezu unabhängig von der Konzentration des Rohrzuckers; bei steigendem Zusatz von Neutralsalzen vergrössert sich die die Reaktion beschleunigende Wirkung derselben ein wenig mit der Konzentration des Rohrzuckers[1]).

Indessen ist dieser Einfluss zu schwach, als dass eine Proportionalität hätte konstatiert werden können.

Aus Tab. 3 und 4 geht hervor, dass mit steigender Temperatur die Neutralsalzwirkung, wenn auch in geringem Grad, zurückgeht. (Tabelle 3 u. 4.)

(Die Konstante 8·310 für $^1/_8$-norm. KCl-Lösung bei 40° dürfte durch einen Versuchsfehler etwas zu hoch ausgefallen sein.)

Dieses Resultat hat bereits Spohr[2]) seinem dafür freilich nicht zureichenden Versuchsmaterial entnommen.

Erwähnt sei hierzu, dass aus den Konstanten der Spalte 2 Tab. 3 ($K_{28} = 1·506$, $K_{40} = 7·700$, $K_{50} = 27·34$) der Exponentialkoëffizient der Arrheniusschen Temperaturformel berechnet, und zu 12810 gefunden wurde, in sehr guter Übereinstimmung mit den von Arrhenius selbst aus Urechs und Spohrs Versuchen berechneten Koëffizienten (12800, bezw. 12820).

Schliesslich sind noch in Tabelle 5 zwei Versuchsreihen zusammengestellt, um den Einfluss der Konzentration der Säure zu zeigen, und zwei Konstanten aus der zitierten Arbeit von Spohr beigefügt.

Die Temperatur für meine beiden Versuchsreihen ist 28°; Spohr hat seine Experimente bei 25° ausgeführt; sie sind also mit den meinigen nach dem Vorhergehenden direkt vergleichbar (Tab. 5.).

In Tab. 6 führe ich noch die von Arrhenius erhaltenen Resultate an.

Aus Tab. 5 und 6 ergiebt sich:

Die Konzentration der Säure hat durchweg bedeutenden Einfluss auf die Grösse der Neutralsalzwirkung, und zwar ist die durch dieselbe hervorgerufene Veränderung der Konstanten um so grösser, je verdünnter die Säure ist; sind also

---

[1]) Bei sehr kleinen Mengen von Rohrzucker wird vielleicht, wie aus Tabelle 2 geschlossen werden kann, die Neutralsalzwirkung bedeutend schwächer.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) 32, 51 und 55 (1885). — Siehe auch Arrhenius, Diese Zeitschr. 4, 240 (1889).

Konzentration des Rohrzuckers g in 100 ccm	Konst. 10^{-4}	$^1/_8$-norm. *KCl*			$^1/_4$-norm. *KCl*			$^1/_2$-norm. *KCl*		
		Konst. 10^{-4}	‰ Erhöhung	‰ Erhöhung korr.	Konst. 10^{-4}	‰ Erhöhung	‰ Erhöhung korr.	Konst. 10^{-4}	‰ Erhöhung	‰ Erhöhung korr.

Tabelle 1.

$^1/_{32}$-norm. *HCl*. $T = 28°$.

5	1·506	1·619	7·5	**12·1**	1·700	12·9	**19·9**	1·870	24·2	**35·7**
20	1·753	1·884	7·5	**12·1**	2·001	14·1	**21·2**	2·220	26·6	**38·4**

Tabelle 2.

$^1/_8$-norm. *HCl*. $T = 28°$.

2·5	6·402	6·680	4·4	**6·5**	6·912	8·0	**10·7**	—	—	—
10	6·800	7·188	5·7	**7·8**	7·561	11·2	**14·0**	8·290	21·9	**29·4**

Tabelle 3.

Konzentration des Rohrzuckers: 5 g in 100 ccm Lösung.
Konzentration der Säure: $^1/_{32}$-normal.

Temperatur										
28°	1·506	1·619	7·5	**12·1**	1·700	12·9	**19·9**	1·870	24·2	35·7
40°	7·700	8·310	7·9	**12·5**	8·660	12·5	**19·4**	—	—	—
50°	27·34	29·11	6·6	**11·1**	30·51	11·6	**18·5**	—	—	—

Tabelle 4.

Konzentration des Rohrzuckers: 10 g in 100 ccm Lösung.
Konzentration der Säure: $^1/_8$-normal.

16°	1·161	1·235	6·4	**8·5**	1·298	11·8	**14·6**	—	—	—
28°	6·800	7·188	5·7	**7·8**	7·561	11·2	**14·0**	—	—	—

Tabelle 5.

Konzentration der Säure	Konzentration des Rohrzuckers g in 100 ccm	Konst. 10^{-4}	$^1/_8$-norm. *KCl*			$^1/_4$-norm. *KCl*			$^1/_2$-norm. *KCl*		
			Konst. 10^{-4}	‰ Erhöhung	‰ Erhöhung korr.	Konst. 10^{-4}	‰ Erhöhung	‰ Erhöhung korr.	Konst. 10^{-4}	‰ Erhöhung	‰ Erhöhung korr.
$^1/_{32}$	20	1·753	1·884	7·5	**12·1**	2·001	14·1	**21·2**	2·220	26·6	**38·4**
$^1/_8$	10	6·800	7·188	5·7	**7·8**	7·561	11·2	**14·0**	8·290	21·9	**29·4**
$^1/_4$	10	8·26	—	—	—	8·96	8·5	**11·8**	—	—	—

Tabelle 6.

		Prozentische Erhöhung
0·002 *HBr*	6·12	—
+ 0·005 *KBr*	6·10	0·2
+ 0·05 *KBr*	6·20	5
+ 0·15 *KBr*	6·41	13

		Prozentische Erhöhung
0·01 *HBr*	31·9	—
+ 0·025 *KBr*	32·2	3
+ 0·1 *KBr*	33·9	11
+ 0·4 *KBr*	38·5	33

Wasserstoffionen in sehr starker Konzentration vorhanden, so verschwindet die Neutralsalzwirkung, hingegen wird sie, wie schon Arrhenius[1]) gefunden hat, sehr gross bei weitgehender Verdünnung der Säure.

Es lag nun nahe, auch den Grenzfall zu beachten, d. h. zu untersuchen, in welcher Weise die Neutralsalze den Inversionsverlauf beeinflussen, wenn die Konzentration der Säure $= 0$ geworden ist.

Hierüber ist folgendes zu sagen:

Was zunächt die Inversion des Rohrzuckers durch reines Wasser betrifft, so entspricht dieselbe in vieler Hinsicht dem experimentell weit besser studierten Zerfall der Ester. Bei beiden Vorgängen beschleunigen auftretende Reaktionsprodukte die hydrolytische Spaltung. Bei der Esterzersetzung ist es nur die entstehende Säure, welche dermassen wirkt, indem durch sie die Konzentration der im System vorhandenen Wasserstoffionen vermehrt wird, hingegen liefert der Rohrzucker zwei Produkte welche als, wenn auch äusserst schwache, Säuren anzusehen sind; letzteres gilt auch für Rohrzucker selbst, wie aus einer Arbeit von C. Kullgren[2]) hervorgeht, welcher u. a. den Einfluss von Rohrzucker auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat studiert hat.

Herr Kullgren fand die Konstante für die Hydrolyse des Natriumsaccharates im Mittel zu 0·077.

Wir haben also bei der Inversion des Rohrzuckers durch Wasser deutlich den Vorgang der Autokatalyse vor uns[3]).

Dies dürfte schon aus den diesbezüglichen Daten hervorgehen, welche W. A. Smith in seiner interessanten Untersuchung über die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren angiebt. Ausserdem haben mir, worauf an einer anderen Stelle näher eingegangen wird,

---

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 226, 1889.

[2]) Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar **24**, Afd. II, Nr. 3.

[3]) B. Rayman und O. Šuic wollen zur Erklärung ihrer Resultate (Diese Zeitschr. **21**, 481. 1896) „die Vorstellung von einer chemischen Induktion oder Hypothesen rein chemischer Natur“ zu Hilfe ziehen; zu einer einfachen Deutung der behandelten Reaktion dürften die Verff. aber dadurch nicht gelangen.

Inversionsversuche unter Zusatz von Dextrose und Lävulose obige Ansicht vollauf bestätigt[1]).

Bevor zur Diskussion der erhaltenen Sätze übergegangen wird, sei kurz erinnert an die

II. Neutralsalzwirkung bei der Katalyse der Ester und bei deren Saponifikation.

1. Katalyse durch Säuren.

Die Katalyse der Ester ist eine der Inversion des Zuckers in jeder Hinsicht analoge Reaktion, und es kann auch im allgemeinen gesagt werden, dass die Neutralsalze diese Reaktion in gleichartiger Weise beeinflussen, wie den Inversionsprozess.

Es ist also, wie hervorgehoben werden soll, auch hier die Wirkung der Neutralsalze, sofern Nebenreaktionen ausgeschlossen sind, eine beschleunigende. Die bisher so auffallende verzögernde Wirkung der Sulfate beruht auf der Abnahme der Konzentration der freien Säure durch die Bildung saurer Salze. Es ergeben sich die vorliegenden Resultate auf diese Weise aus den Daten, welche Herr S. A. Kay[2]) in seiner Arbeit über „Gleichgewicht zwischen Schwefelsäure und Sulfaten in wässeriger Lösung“ mitteilt.

Leider ist das experimentelle Material hinsichtlich der Esterkatalyse noch sehr gering; wir besitzen nur die in mancher Hinsicht un-

[1]) Beim Zerfall der Kohlehydrate vom Typus des Rohrzuckers dürfte vielleicht vor der Spaltung in Anion und Kation eine intramolekulare Umlagerung vor sich gehen, wodurch der Zucker erst die Konstitution eines Neutralsalzes annimmt.

Darauf scheint mir folgender Umstand hinzuweisen:

Während durch Zunahme des äusseren Druckes alle diesbezüglichen studierten in Lösung vor sich gehenden Reaktionen beschleunigt werden, nimmt die Inversionsgeschwindigkeit mit steigendem äusseren Druck ab, wie V. Rothmund (Diese Zeitschrift **20**, 168. 1896) nachgewiesen hat. Die nächstliegende Deutung nach einem bekannten allgemeinen Prinzip wäre die, dass der Vorgang der Inversion unter Volumzunahme verläuft. Indessen hat Herr Kand. D. Stenquist im hiesigen Institut durch Versuche nachgewiesen, dass bei der Inversion das Volumen der Lösung nicht zu-, sondern im Gegenteil beträchtlich abnimmt. Es geht daraus hervor, dass die Zwischenprodukte (die während der Reaktion auftretenden und wieder verschwindenden Molekülarten) ein grösseres Volumen einnehmen als die ursprüngliche Substanz. Dieses ist nun bei der Spaltung in Ionen, soweit bekannt, nie der Fall, und es bleibt die Annahme übrig, dass die unter der Einwirkung von Säuren vor sich gehende Bildung einer zweiten, salzartigen Modifikation des Rohrzuckers unter Volumzunahme geschieht.

[2]) Proceed. of the Royal Society of Edinburgh, Dezember 1898.

zureichenden Daten von H. Trey[1]), welche weitgehende Verwendung kaum zulassen.

Es dürfte indessen nicht uninteressant sein, aus folgender Zusammenstellung zu sehen, dass die korrigierte prozentische Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten für die Spaltung des Rohrzuckers, bezw. des Äthylacetats nicht erheblich voneinander verschieden sind.

Tabelle 7.

	Konstanten 10^{-4}		Prozentische Erhöhung	
	$^1/_4$-n. *HCl*	$^1/_4$-n. *HCl* + $^1/_4$-n. *KCl*	unkorr.	korr.
Inversion	8·26	8·96	8·5	11·8
Esterkatalyse	7·02		3·8	7·1

Die Konstanten beider Reaktionen beziehen sich auf die Temperatur 25°. Diejenigen für die Inversion sind direkt der erwähnten Arbeit von Spohr entnommen, diejenigen für die Katalyse sind aus Treys Angaben für $^1/_5$ norm. *HCl* und $^1/_5$ norm. *KCl* umgerechnet.

Weiter sei noch hervorgehoben, dass die Reihenfolge der Alkalisalze, in welcher äquivalente Mengen die Konstante erhöhen, für beide Reaktionen die gleiche ist; Inversion wie Esterzersetzung werden durch *LiCl* am stärksten, durch *KCl* am wenigsten beschleunigt, in der Mitte steht *NaCl*.

2. Saponifikation.

Die Saponifikation der Ester ist ein von den vorher besprochenen wesentlich verschiedener Prozess, was bis jetzt nicht immer hinreichend beachtet worden ist, und es spielen auch die zugesetzten Neutralsalze hier eine andere Rolle, als bei der Inversion und Katalyse.

Die Neutralsalze beschleunigen teils die Saponifikation in relativ geringem Mass, teils verzögern sie dieselbe.

Die Konstanten der folgenden Tabelle sind der Arbeit von Arrhenius[2]) entnommen. Neben der von ihm berechneten „Erhöhung in Prozenten" ist die prozentische „Erhöhung korr." tabelliert, Werte, die durch Berücksichtigung der Abnahme der Dissociation der Kalilauge erhalten wurden (siehe oben).

---

[1]) Journal für prakt. Chemie (2) **34**, 353 (1886).
[2]) Diese Zeitschr. **1**, 110, (1887).

	K	Erhöhung in %	‰ Erhöh. korr.
0·025-norm. KOH (24·46)	6·30	—	—
+ 1-norm. KNO_3 „	5·15	— 18·3	— 2·9
+ 1-norm. KCl „	5·74	— 8·9	+ 8·2
+ 1-norm. KBr „	5·21	— 17·3	— 1·8
+ 1-norm. KJ „	4·60	— 27·0	— 13·3

Die erniedrigende Wirkung des Kaliumnitrats, des Kaliumbromids und Jodids muss darauf zurückgeführt werden, dass durch diese Salze der osmotische Druck einer der beiden reagierenden Bestandteile vermindert wird. Da ich eine Verbindung zwischen der Kalilauge und einem der Kaliumsalze, wenn auch nicht für wahrscheinlich, so doch nicht für ausgeschlossen hielt, so prüfte ich die Richtigkeit dieser Annahme durch Bestimmung der Gefrierpunkte von angenähert $^1/_2$ und $^1/_4$ normalen Lösungen von reinstem, kohlensäurefreiem Kaliumhydroxyd, von Jodkalium und von der Mischung beider Lösungen:

Ich erhielt folgende Resultate:

Lösung	Erniedrigung
$^1/_2$-norm. KJ	1·71° C
$^1/_2$-norm. KOH	1·70°
$^1/_4$-norm. KJ	0·88°
$^1/_4$-norm. KOH	0·875°
Mischung von $^1/_4$-norm. KJ und $^1/_4$-norm. KOH	1·69°

Ohne dass die Berechnung dieser Daten hier folgt, kann aus denselben unmittelbar ersehen werden, dass eine Vereinigung zwischen Kaliumhydroxyd und Kaliumjodid nicht besteht.

Es bleibt somit kaum eine andere Deutung als diejenige, dass der Ester mit den betreffenden Salzen eine Molekularverbindung eingeht[1]). Eine sehr wünschenswerte Kontrolle würde durch eine Fortsetzung der Treyschen Untersuchung geliefert werden, besonders durch Versuche über die Esterkatalyse durch Salpetetersäure und Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Nitraten, bezw. Jodiden.

III. Diskussion der Resultate.

Es ist im allgemeinen nach der Wirkungsweise der Neutralsalze zu fragen.

Halten wir an der eingangs erwähnten Annahme fest, dass die reagierenden Moleküle (elektrisch geladene) Ionen sind, deren osmotischer Druck (Konzentration) massgebend für den zeitlichen Verlauf

[1]) Eine solche Vermutung hat Arrhenius ausgesprochen: Diese Zeitschrift 28, 317 (1899).



der Reaktion ist, so sind die folgenden Möglichkeiten für die Reaktionsbeschleunigung der Inversion und Katalyse durch die Neutralsalze gegeben:

I. Der osmotische Druck der Ionen des Rohrzuckers oder Esters wird vergrössert.

II. Die Reaktionsfähigkeit des Wassers steigt.

Ersteres ist in zweifacher Weise denkbar:

Entweder der osmotische Druck des nicht dissociierten Esters oder Rohrzuckers steigt infolge der Abweichung vom Daltonschen Gesetz in Lösungen. Gleichzeitig muss, gemäss der Gleichung:

$$P_I^2 = k P_S$$

auch der osmotische Druck der Ionen steigen. Indessen spricht gegen diese Annahme unser S. 352 gewonnenes empirisches Resultat. Die Abweichungen vom Daltonschen Gesetz in Lösungen wachsen nämlich, und besonders für Rohrzucker, sehr stark mit der Konzentration der Komponenten. Wäre die Neutralsalzwirkung auf diese Abweichungen zurückzuführen, so müsste dieselbe (z. B. bei der Inversion) bedeutend mehr mit der Konzentration des Rohrzuckers zunehmen. Auch der Umstand, dass die Katalyse der Ester durch Neutralsalze beschleunigt, die Saponifikation verzögert wird, kann durch die erwähnte Annahme nicht erklärt werden, ebensowenig, wie die Abhängigkeit der Neutralsalzwirkung von der Konzentration der Säure.

Die Erhöhung des osmotischen Druckes der Rohrzucker- und Esterionen ist indessen noch in einer anderen Weise möglich; der Dissociationsgrad dieser Stoffe kann durch die Vergrösserung der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels vergrössert werden. Nun ist diese Fähigkeit, die dissociierende Kraft des Lösungsmittels zu steigern oder, hypothesenfreier, die Ionenspaltung gleichzeitig gelöster Körper zu vergrössern, aller Wahrscheinlichkeit nach, den Ionen eigentümlich, und ruft, wie ich vor kurzem zu zeigen versucht habe[1]), die Abweichungen vom Ostwaldschen Gesetz hervor.

Eine solche Ionenvermehrung des Rohrzuckers und Esters durch die Neutralsalze dürfte in zweiter Linie von Einfluss sein.

Wir haben oben ferner die Möglichkeit erwogen, dass die Reaktionsfähigkeit des Wassers steigt. Es würde dies mit anderen Worten heissen, dass unter dem Einfluss der Neutralsalze die in jedem Augenblick vorhandene Anzahl Wasserstoff- und Hydroxylionen vermehrt wird.

Eine derartige Wirkung wird um so wahrscheinlicher unter der

---

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 603 (1899).



schon vielfach gestützten Annahme, dass die Ionen der Neutralsalze mit Molekülen des Lösungsmittels[1]) verbunden sind. Die Ionen wirken nach dieser Vorstellung als Wasserstoff- und Hydroxylüberträger.

Wir müssen annehmen, dass das die elektrisch geladenen Ionen direkt umgebende Wasser unter ausserordentlich hohem Druck steht und zufolge dessen auch stark dissociiert ist; in der Nähe jedes Neutralsalzions finden sich hiernach eine grössere Anzahl von Ionen des Wassers.

Dass der Dissociationsgrad des Wassers durch Zusatz von Neutralsalzen vergrössert wird, lässt sich auch durch eine Reihe anderer Erscheinungen stützen.

Ich beschränke mich hier, darauf hinzuweisen, dass nach der zuletzt vorgetragenen Annahme auch diejenigen Thatsachen verständlich werden, für welche wir oben eine Deutung nicht finden konnten.

Zunächst der Einfluss der Konzentration der Säure, denn es dürfte nicht schwer sein, einzusehen, dass die aus dem Wasser zu bildenden Wasserstoff- und Hydroxylionen umsomehr in Betracht kommen, je geringer die Konzentration der durch die Säure ständig vorhandenen Wasserstoffionen ist.

In gleicher Weise die geringe Abnahme der Neutralsalzwirkung mit steigender Temperatur, da die Dissociationszunahme des Wassers durch die Ionen der Salze um so geringeren Einfluss haben muss, je mehr das Wasser für sich dissociiert ist.

Zweitens aber können wir hiernach verstehen, weshalb die Neutralsalze die Katalyse und die Inversion beschleunigen, die Saponifikation aber nicht. Es lässt sich voraussehen, dass die Ionen der Neutralsalze, durch Vermehrung und Übertragung der Wasserionen überall da beschleunigend wirken, wo das Wasser wirklich an der Reaktion beteiligt ist. Dieses ist bei beiden erstgenannten Prozessen der Fall, während die Saponifikation eine bimolekulare Reaktion ohne Beteiligung des Lösungsmittels darstellt.

---

[1]) Siehe Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. (2. Aufl.) **2**, 801. — H. Euler, Wied. Ann. **63**, 273 (1897) und Diese Zeitschr **25**, 536 (1898). — R. Abegg und G. Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut, Dezember 1899.

Zur Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes.

Von

R. A. Lehfeldt.

Die E. K. zwischen einem Metall und einem Elektrolyt hängt von der Konzentration der betreffenden Metallionen ab, und es kann in gewissen Fällen leicht auf Grund der unanfechtbaren Überlegungen der Thermodynamik gezeigt werden, dass die Änderung der E. K. proportional der Änderung des Logarithmus der Konzentration ist. Nehmen wir also an, wir hätten ein vollständig dissociiertes binäres einwertiges Salz (etwa KCl), so kann die Kontaktpotentialdifferenz durch die Formel:

$$E = -\frac{RT}{\varepsilon} \ln C + \text{konst.}$$

ausgedrückt werden, worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, ε das elektrochemische Äquivalent bedeuten. Ziehen wir es vor, an Stelle von C den osmotischen Druck der Metallionen einzuführen, so ist:

$$E = -\frac{RT}{\varepsilon} \ln P + \text{konst.}$$

Diese Formel unterscheidet sich von der vorigen nur durch den Wert der Konstante. Soweit werden keine anderen Annahmen gemacht, als die gewöhnlichen, deren man sich bei der thermodynamischen Behandlung von Lösung mit Hilfe halbdurchlässiger Wände bedient.

Als weiteren Schritt in der Theorie der elektromotorischen Kontaktkräfte führte Nernst den Begriff des elektrolytischen Lösungsdruckes π ein, so dass:

$$\text{konst.} = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \Pi,$$

und folglich:

$$E = -\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{\pi}{\Pi}$$

ist. Dieser Gedanke kann in zweierlei Art ausgebeutet werden. In erster Linie giebt sie die Möglichkeit, die beobachteten Thatsachen bei

der Entstehung einer elektromotorischen Kontaktkraft bequem auszudrücken: Wir können sagen, dass die elektrolytische Kontaktpotentialdifferenz proportional dem Logarithmus des Verhältnisses zwischen dem Lösungsdruck des Metalles und dem osmotischen Druck der in Lösung befindlichen Ionen ist: gegen diese Thatsache kann kein Einwand erhoben werden. Zweitens ermöglicht diese Anschauung eine physikalische Theorie der Entstehung der E. K. Durch diese Theorie wird in der That der Lösungsdruck aus einer mathematischen Integrationskonstante zum Ausdruck einer physischen Realität. Nach Nernst ist der obige Vorgang etwa so zu deuten: Wird ein Metallstück in eine Lösung gethan, in welcher dessen Ionen einen kleineren osmotischen Druck haben, als der Lösungsdruck des Metalles ist, so löst sich etwas Metall auf, und da die entstehenden Ionen positive Ladungen mitführen, so wird die Lösung positiv gegenüber dem Metall. Die derart an der Berührungsfläche entstehende elektrische Doppelschicht übt eine Anziehung aus, durch welche soviel von dem Lösungsdruck ausgeglichen wird, als noch nicht durch den osmotischen Gegendruck der Ionen ausgeglichen ist. In Anbetracht der enormen Ionenladungen ist aber die in Lösung gehende Menge unmessbar klein.

Nun lassen sich die Lösungsdrucke leicht aus den beobachteter E.K. berechnen. Nach Le Blanc (Elektrochemie, S. 185) haben wir:

	Π
für Zink	$9{\cdot}9 \times 10^{18}$ Atm.
für Nickel	$1{\cdot}3 \times 10^{0}$ „
für Palladium	$1{\cdot}5 \times 10^{-36}$ „

Der Gedanke, diese Zahlen als physikalische Realitäten aufzufassen, stösst auf einige offenbare Schwierigkeiten. Die erste Zahl ist enorm gross; das braucht indes keine wirkliche Unmöglichkeit zu involvieren. Die dritte aber ist so klein, dass deren Annahme die Ableugnung der ganzen Molekulartheorie der Flüssigkeiten involvieren würde. Wenn es Thatsache ist, dass Flüssigkeiten aus Molekeln bestehen, deren Durchmesser von der Grössenordnung 10^{-8} cm ist[1]), dann ist auch die Entstehung eines so kleinen Druckes unmöglich, da Druck ein statistischer Effekt ist und seine Entstehung dem Stoss zahlreicher Molekeln verdankt, und damit ein so geringer Druck — wie der oben angeführte — zustandekommt, würde es genügen, wenn die Lösung bloss eine oder zwei Palladiummolekeln in einem Raume vom Inhalt der Erdkugel enthielte. Die Grösse π kann also keine reale Bedeutung haben,

[1]) Siehe Thomson und Tait, Natural Philosophy 2, 495 (2. Aufl.).

es sei denn, dass das Metall viel zerteilbarer ist, als für gewöhnlich von der Molekulartheorie angenommen wird.

Es liegt indes ein weiterer Einwand vor, der mit der Molekulartheorie nichts zu thun hat, und dessen Begründung im folgenden gegeben werden soll.

Wenn zwischen einem Metall und den benachbarten in Lösung befindlichen Ionen eine elektrische Doppelschicht entsteht, so tritt eine Kraft zwischen beiden auf. Der Betrag dieser Kraft kann unter der Voraussetzung berechnet werden, dass erstens die Elektrizität auf beiden Einzelschichten mit gleichförmiger Dichte verteilt ist, und dass zweistens die Entfernung zwischen beiden Schichten klein im Vergleich zu deren Ausdehnung ist. Die erstere Annahme ist um so richtiger, je kleiner die wirklichen Teilchen, auf denen die elektrische Ladung sitzt (die Ionen) sind; die zweite Annahme wird wahrscheinlich von jeder Theorie dieses Erscheinens acceptiert werden, da die Grösse der Berührungsfläche nach Quadratzentimetern zählen kann, während die Entfernung zwischen den Schichten unendlich klein ist.

Bezeichnen wir die Flächendichte mit σ, so ist der dadurch entstehende Druck:

$$\frac{2\pi\sigma^2}{D},$$

wo D die Dielektrizitätskonstante des Mediums bedeutet. Nun ist es erforderlich, damit eine Flächendichte σ entsteht, dass pro Quadratzentimeter Oberfläche $x = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ Grammäquivalent Metall in Lösung gehen; der dadurch entstehende Druck ist also:

$$\frac{2\pi\varepsilon^2 x^2}{D}.$$

Wenden wir dieses Resultat auf Zink an, und vernachlässigen wir den im Vergleich zum enormen Lösungsdruck sehr geringfügigen osmotischen Druck, so haben wir:

$$\varepsilon = 96540 \text{ Coulombs} = 9654 \times 3 \times 10^{10} \text{ elektrische Einheiten}$$
$$D = 80 \text{ (für Wasser)}$$
$$\Pi = 9{\cdot}9 \times 10^{18} \text{ Atm.} = 10^{25} \text{ Dynen pro qcm}$$

also: $$x = \sqrt{\frac{D\Pi}{2\pi\varepsilon^2}} = 0{\cdot}039 \text{ Grammäquivalente} = 1{\cdot}27 \text{ g}.$$

Wir kommen also zum Resultat, dass 1·27 g Zink pro qcm in Lösung gehen müssen, damit der dem Metall zugeschriebene Lösungsdruck zustandekommt, was offenbar nicht der Fall ist.



Es giebt noch andere Punkte — relativ weniger wichtiger Art — bezüglich derer es mir scheint, dass die Theorie der Konzentrationsketten zu unvorsichtig und ohne genügende experimentelle Belege entwickelt worden ist. Ich meine speziell die Anschauung, dass die Kontaktpotentialdifferenzen nur von der Ionenkonzentration in der Lösung abhängen. Ich habe einige Versuche angestellt, in der Hoffnung, diese Angelegenheit klären zu können, glaubte aber, inzwischen die obigen Bemerkungen zu dem Fundamentalproblem der Existenz eines elektrolytischen Lösungsdruckes veröffentlichen zu sollen.

East London, Technical College,
August 1899.

Entwickelung und Anwendung einer allgemeinen Gleichung für die freie Energie und das physiko-chemische Gleichgewicht.

Von

Gilbert Newton Lewis[1]).

Einleitung.

Die moderne physikalische Chemie verdankt zum grossen Teil ihre Fortschritte der Anwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und der Gasgesetze — letzterer teils direkt, teils als Analogie — auf physiko-chemische Probleme. Auf derselben Grundlage steht zur Zeit auch die gesamte theoretische Behandlung der chemischen Gleichgewichte. Aus diesem Grunde ist es vielleicht von Wichtigkeit zu versuchen, ob sich nicht die Beziehungen, welche sich aus den oben genannten Gesetzen ergeben, durch eine einzige Gleichung — die möglichst anwendbar und allgemein sein soll — ausdrücken lassen; eine solche Gleichung wird vielleicht dazu dienen können, einen Teil unserer jetzigen Kenntnis systematisch ordnen zu lassen, sie wird aber möglicherweise auch auf neue Gesetze hinweisen. Ein derartiger theoretischer Versuch bildet den Inhalt der vorliegenden Abhandlung.

I. Allgemeine Gleichung für die freie Energie und das Gleichgewicht.

Die einfachste Gleichung, welche den ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik umfasst, lautet:

$$A = T\frac{dA}{dT} + U; \tag{1}$$

hier bedeutet A die Abnahme der freien Energie (Helmholtz) eines Systems bei irgend einem isothermen Vorgang; U die Abnahme der inneren Energie bei demselben Vorgange; T die absolute Temperatur; $\frac{dA}{dT}$ die Änderung von A mit der Temperatur, bei konstantem Volum.

[1]) Übersetzt von Dr. R. Luther.

A, die Abnahme der freien Energie, ist eine Grösse, welche den maximalen Betrag an Arbeit angiebt, welche bei einem isothermen Vorgang zu erhalten ist, und die eindeutig durch den Anfangs- und Endzustand des Systems bestimmt ist. Sie kann daher als der Unterschied zweier Grössen ausgedrückt werden, von denen die eine „die gesamte freie Energie“ des Anfangszustandes, die zweite „die gesamte freie Energie“ des Endzustandes genannt werden kann.

$$A = \mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2.$$

Bezeichnen wir in analoger Weise die gesamte innere Energie des Anfangs- und Endzustandes mit $\mathfrak{U}_1$, bezw. $\mathfrak{U}_2$, so haben wir:

$$U = \mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2,$$

wodurch die Gleichung (1) folgende Gestalt annimmt:

$$\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2 = T\frac{d\mathfrak{A}_1}{dT} - T\frac{d\mathfrak{A}_2}{dT} + \mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2.$$

Hier beziehen sich $\frac{d\mathfrak{A}_1}{dT}$ und $\frac{d\mathfrak{A}_2}{dT}$ auf konstantes Volum.

Diese Gleichung kann in die zwei Gleichungen zerfällt werden:

$$\mathfrak{A}_1 = T\frac{d\mathfrak{A}_1}{dT} + \mathfrak{U}_1 + M, \tag{2a}$$

und:

$$\mathfrak{A}_2 = T\frac{d\mathfrak{A}_2}{dT} + \mathfrak{U}_2 + M, \tag{2b}$$

wo M eine unbestimmbare Grösse ist, die bloss eine ideelle physikalische Bedeutung haben kann, da wir in praxi stets nur mit Unterschieden der freien Energie bei konstanter Temperatur zu rechnen haben, wobei natürlich die Grösse M herausfällt.

In zwei speziellen Fällen, nämlich bei idealen Gasen und bei verdünnten Lösungen nimmt der Ausdruck für die Änderung der freien Energie — wie experimentell gefunden ist — eine sehr einfache Gestalt an:

$$A = nRT \ln \frac{v_2}{v_1};$$

hier bedeutet n die Anzahl der g-Molekeln des Gases oder des gelösten Stoffes, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, ln den natürlichen Logarithmus, v_1 und v_2 das End-, resp. Anfangsvolum.

Obgleich der obige Ausdruck nur für die beiden oben erwähnten Spezialfälle eine vollständige Gültigkeit hat, so müssen wir doch auf Grund verschiedener Überlegungen annehmen, dass er eine wesentliche Rolle bei vielen — wenn nicht bei allen — übrigen Arten der Ände-

rung der freien Energie spielt. Ein Beweis für diese Vermutung wird durch die Thatsache gebracht, dass der obige Ausdruck sich in den allgemeinen Gleichgewichtsgleichungen wiederfindet, welche in den allerverschiedendsten Fällen experimentell bestätigt worden sind. Zu dem obigen Ausdruck für die Änderung der freien Energie führt auch die kinetische Theorie, deren Anwendung auf kompliziertere Fälle bereits wichtige Resultate zu Tage gefördert hat.

Der Ausdruck $nRT \ln \frac{v_2}{v_1}$ kann in folgender Gestalt geschrieben werden:

$$-nRT \ln v_1 + nRT \ln v_2.$$

Wenn wir berücksichtigen, dass die Grösse $-nRT \ln v_1$ einen wesentlichen Teil der freien Energie von n Grammmolekeln eines einheitlichen Stoffes in einem gegebenen Zustande repräsentiert, und dass in ähnlicher Weise $nRT \ln v_2$ denselben Teil der freien Energie in einem anderen Zustande, so können wir für die freie Energie einer Grammmolekel einer einheitlichen Substanz die willkürliche Gleichung aufstellen:

$$\mathfrak{A}_1 = -RT \ln v_1 + x_1,$$

wo x_1 den Anteil der freien Energie darstellt, welcher nicht in dem Gliede $-RT \ln v_1$ enthalten ist; durch Differentiation dieser Gleichung nach T erhalten wir:

$$\frac{d\mathfrak{A}_1}{dT} = -R \ln v_1 + y_1, \tag{3}$$

worin $y_1 = \frac{dx_1}{dT}$ ist.

Setzen wir dieses in die Gleichung (2a) ein, so erhalten wir:

$$\mathfrak{A}_1 = -RT \ln v_1 + y_1 T + \mathfrak{U}_1 + M. \tag{4}$$

Durch Differentiation bei konstantem Volum erhalten wir:

$$\frac{d\mathfrak{A}_1}{dT} = -R \ln v_1 + y_1 + T\frac{dy_1}{dT} + \frac{d\mathfrak{U}_1}{dT} + \frac{dM}{dT}.$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der Gleichung (3), so erhalten wir:

$$T\frac{dy_1}{dT} + \frac{d\mathfrak{U}_1}{dT} + \frac{dM}{dT} = 0; \qquad \frac{dy_1}{dT} = -\frac{1}{T}\frac{d\mathfrak{U}_1}{dT} - \frac{1}{T}\frac{dM}{dT}.$$

Da $\mathfrak{U}_1$ in diesem Falle die innere Energie einer Grammmolekel darstellt, so ist $\frac{d\mathfrak{U}_1}{dT}$ bei konstantem Volum gleich der molekularen Wärmekapazität bei konstantem Volum; wir wollen dieselbe mit c_{v_1} bezeichnen. Folglich ist:

$$dy_1 = -\frac{c_{v_1}}{T}\,dT - \frac{dM}{T},$$

oder durch Integration:

$$y_1 = -\int_{T_0}^{T}\frac{c_{v_1}}{T}\,dT - \int_{M_{T_0}}^{M_T}\frac{dM}{T} + \mathfrak{H}_1;$$

hier bedeutet $\mathfrak{H}_1$ die Integrationskonstante, deren Wert von dem Wert, welchen wir für T_0 als untere Grenze der Integration gewählt haben. Setzen wir dieses in die Gleichung (4) ein, so erhalten wir für $\mathfrak{A}_1$ die freie Energie einer Grammmolekel einer einheitlichen Substanz in einem gegebenen Zustande:

$$\mathfrak{A}_1 = -RT\ln v_1 - T\int_{T_0}^{T}\frac{c_{v_1}}{T}\,dT + \mathfrak{H}_1 T + \mathfrak{U}_1 + N, \tag{5}$$

worin:

$$N = M - T\int_{M_{T_0}}^{M_T}\frac{dM}{T};$$

N ist ebenso wie M eine Grösse, welche in allen Ausdrücken für den Unterschied der freien Energie bei konstanter Temperatur verschwinden muss.

Aus dem obigen können wir die Gleichung für die Änderung der freien Energie bei einem beliebigen Vorgange erhalten. In dem allgemeinsten Falle soll ein System, welches aus einer Anzahl m_1 verschiedener Molekularbestandteile [1]) und den Anzahlen n_1, n'_1 etc. Grammmolekeln jedes Bestandteils zusammengesetzt ist, irgend eine physikalische oder chemische Änderung erleiden, wobei es in einen Zustand gelangt, wo es aus m_2 Molekularbestandteilen und n_2, n'_2 etc. Grammmolekülen jedes Bestandteiles zusammengesetzt ist.

Wenn $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{A}'_1$ etc. die freie Energie einer Grammmolekel der verschiedenen einheitlichen Molekularbestandteile repräsentiert, so wird die gesamte Änderung der freien Energie durch folgende Gleichung:

$$A = (n_1\mathfrak{A}_1 + n'_1\mathfrak{A}'_1 + \cdots) - (n_2\mathfrak{A}_2 + n'_2\mathfrak{A}'_2 + \cdots),$$

dargestellt.

Wenn wir für $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{A}'_1$ etc. ihre Werte aus der Gleichung (5) einsetzen, so verschwinden alle N Glieder, und die Gleichung bekommt die Gestalt:

[1]) Der Ausdruck Molekularbestandteil soll eine einzelne Molekülgattung in einer einzelnen Phase bedeuten, derart, dass zwei Phasen aus derselben Molekülgattung als aus zwei Molekularbestandteilen aufgebaut betrachtet werden sollen, ebenso wie zwei verschiedene Molekülgattungen in derselben Phase.



$$A = -RT(n_1 \ln v_1 + n'_1 \ln v'_1 + \cdots - n_2 \ln v_2 - n'_2 \ln v'_2 - \cdots)$$
$$- T\int_{T_0}^{T} \frac{n_1 c_{v_1} + n'_1 c_{v_1} + \cdots - n_2 c'_{v_2} - n'_2 c'_{v_2} - \cdots}{T} dT$$
$$+ T(n_1 \mathfrak{H}_1 + n'_1 \mathfrak{H}'_1 + \cdots - n_2 \mathfrak{H}_2 - n'_2 \mathfrak{H}'_2 - \cdots) + (n_1 \mathfrak{U}_1$$
$$+ n'_1 \mathfrak{U}'_1 + \cdots - n_2 \mathfrak{U}_2 - n'_2 \mathfrak{U}'_2 - \cdots).$$

Wenn wir mit C_{v_1} und C_{v_2} die gesamte Wärmekapazität des Systems im Anfangs- und Endzustand bei konstant bleibendem Volum jedes einzelnen Bestandteiles bezeichnen, ferner mit H die gesamte Änderung in den verschiedenen Funktionen $n_1 \mathfrak{H}_1$, $n_2 \mathfrak{H}_2$ etc.; mit U die gesamte Änderung der inneren Energie des Systems, so können wie Gleichung in folgender Gestalt schreiben:

$$A = RT \ln \frac{v_2^{n_2} v'^{n'_2}_2 \ldots}{v_1^{n_1} v'^{n'_1}_1 \ldots} - T\int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT + HT + U. \tag{6}$$

Wir haben in dieser Gleichung einen vollständig allgemeinen Ausdruck für die Änderung der freien Energie bei einem beliebigen — chemischen oder physikalischen — isothermen Vorgang in einem beliebigen System, einerlei ob homogen oder heterogen. Die in der Gleichung vorkommenden Grössen lassen sich alle experimentell bestimmen, mit Ausnahme der Grösse H, von der wir nur wissen, dass sie keine Funktion der Temperatur ist, weil sie als Unterschied einer Reihe von Integrationskonstanten auftritt, von denen jede einzelne unabhängig von der Temperatur ist. Der Wert dieser Funktion und die einfache Gestalt, welche sie in einigen wichtigen Gleichgewichtsfällen annimmt, wird weiter unten des näheren besprochen werden.

Die Gestalt, welche die Gleichung (6) für den einfachen Fall annimmt, dass alle an den Reaktionen beteiligten Molekulargattungen Gase oder verdünnte Lösungen sind, soll jetzt entwickelt werden.

Wenn wir die Gleichung (5) auf die freie Energie eines einzelnen Bestandteiles des Systems anwenden, so haben wir:

$$\mathfrak{A} = -RT \ln v - T\int_{T_0}^{T} \frac{c_v}{T} dT + \mathfrak{H} T + \mathfrak{U} + N;$$

differenzieren wir dieselbe nach dem Volum bei konstanter Temperatur, so erhalten wir:

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dv} = -\frac{RT}{v} - T\int_{T_0}^{T} \frac{dc_v}{dv} \frac{l}{T} dT + T\frac{d\mathfrak{H}}{dv} + \frac{d\mathfrak{U}}{dv}. \tag{7}$$

Da $d\mathfrak{A}$ die Arbeit bei einem reversiblen Vorgang repräsentiert, so kann man schreiben:

$$d\mathfrak{A} = -p\,dv,$$

wo p den Gasdruck oder den osmotischen Druck bedeutet, je nach dem speziellen Fall. Es ist also:

$$-p = -\frac{RT}{v} - T\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T}\frac{dc_v}{dv}\,dT + T\frac{d\mathfrak{H}}{dv} + \frac{d\mathfrak{U}}{dv}. \tag{8}$$

Nun wissen wir, dass bei vollkommenen Gasen und bei verdünnten Lösungen die Wärme bei freier Ausdehnung, bez. die Verdünnungswärme $= 0$ sind. Folglich ist $\frac{d\mathfrak{U}}{dv} = 0$; und ferner $\frac{dc_v}{dv} = 0$. Dieses ist experimentell an Gasen bestätigt worden und kann für Lösungen durch folgende Überlegung gezeigt werden:

$$\frac{dc_v}{dv} = \frac{d\frac{d\mathfrak{U}}{dT}}{dv} = \frac{d^2\mathfrak{U}}{dv\,dT} = \frac{d\frac{d\mathfrak{U}}{dv}}{dT}, \tag{9}$$

oder, da:

$$\frac{d\mathfrak{U}}{dv} = 0; \quad \frac{d\frac{d\mathfrak{U}}{dv}}{dT} = 0; \text{ und } \frac{dc_v}{dv} = 0.$$

Die Gleichung (8) wird:

$$-p = -\frac{RT}{v} + T\frac{d\mathfrak{H}}{dv}.$$

Da wir jedoch wissen, dass $p = \frac{RT}{v}$ die charakteristische Gleichung für vollkommene Gase und verdünnte Lösungen ist, so ist $\frac{d\mathfrak{H}}{dv} = 0.$

In diesen beiden einfachen Fällen finden wir folglich, dass $\mathfrak{U}$, c_v, $\mathfrak{H}$, alle unabhängig vom Volum sind. Wenn also die Gleichung (6) auf eine Reaktion zwischen Gasen und verdünnten Lösungen angewandt wird, so werden die Grössen $\mathfrak{U}_1$, c_{v_1}, $\mathfrak{H}_1$; $\mathfrak{U}_2$, c_{v_2}, $\mathfrak{H}_2$ etc., bei irgend einer gegebenen Temperatur sich nicht ändern, wenn auch das Volum sich ändert, und die Grössen U, $C_{v_1} - C_{v_2}$, H, werden konstant bleiben, selbst wenn das Anfangsvolum sich vom Endvolum unterscheidet. Für eine beliebige Temperatur kann die Gleichung (6) in folgender Gestalt geschrieben werden:

$$A = RT\ln\frac{v_2^{n_2}\,v_2'^{n'_2}\ldots}{v_1^{n_1}\,v_1'^{n'_1}\ldots} + C \text{ (eine Konstante).} \tag{10}$$

Diese Gleichung hat natürlich auch Gültigkeit, für ein System, welches ausser Gasen und verdünnten Lösungen Reaktionsbestandteile enthält, deren Molekularvolum nicht merklich durch Änderung des Volums und Druckes des Systems geändert wird. So z. B. können das Molekularvolum, sowie die Funktionen $\mathfrak{U}$, C_v, $\mathfrak{H}$ einer festen Phase von bestimmter Zusammensetzung als konstant angesehen werden, wenn der Druck des Systems innerhalb nicht allzu weiter Grenzen variiert wird.

Da die Gleichung (6) einen Ausdruck für die Änderung der freien Energie bei einem beliebigen isothermen Vorgang darstellt, so können wir unmittelbar eine allgemeine Gleichgewichtsgleichung aufstellen, welche für ein beliebiges System Gültigkeit hat. Denken wir uns ein System von der Beschaffenheit, wie sie gewöhnlich untersucht werden: ein System, auf welches, als einzige äussere Kraft ein gleichförmiger Druck normal zur Oberfläche wirkt, und in welchem der Einfluss der Gravitation, Oberflächenspannung etc. vernachlässigt werden kann.

Eine notwendige und hinreichende Bedingung für das Gleichgewicht ist die, dass jede Änderung des Systems umkehrbar ist. Mit anderen Worten: es muss die Änderung der freien Energie des Systems gleich sein der äusseren Arbeit[1]).

In dem in Betracht kommenden Fall ist die äussere Arbeit gleich dem Produkt aus dem äusseren Druck P und der Volumänderung V des Systems. Im Gleichgewicht ist also:

$$A = PV. \tag{11}$$

Nehmen wir ein beliebiges zusammengesetztes System, welches Änderungen erleiden kann. Im allgemeinen wird diese Änderung darin bestehen, dass einige Bestandteile abnehmen werden, während andere gleichzeitig zunehmen. Dann ist nach Gleichung (6):

$$A = RTln\frac{v_2^{n_2} v_2'^{n'_2} \ldots}{v_1^{n_1} v_1'^{n'_1} \ldots} - T\int_{T_0}^{T}\frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T}\,dT + HT + U.$$

Hier beziehen sich die Grössen mit dem Index 1 auf die Bestandteile, welche an Menge abnehmen, während die Grössen mit dem Index 2 sich auf die zunehmenden Bestandteile beziehen; n_1, n'_1 u. s. w. und n_2, n'_2 u. s. w. repräsentieren die Anzahl der g-Molekeln jedes Bestandteils, die verschwunden, resp. neu hinzugekommen sind.

Kombinieren wir die Gleichungen (6) und (11), so haben wir als allgemeine Gleichgewichtsgleichung:

[1]) Natürlich darf die Änderung nicht so gross sein, dass die Bedingungen des Gleichgewichts geändert werden. Die nachfolgende Ableitung würde etwas strenger ausfallen, wenn man unendlich kleine Änderungen in Betracht ziehen würde.



$$PV = RTln \frac{v_2^{n_2} v_2'^{n'_2} \ldots}{v_1^{n_1} v_1'^{n'_1} \ldots} - T \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT + HT + U, \quad (11a)$$

in der P den äusseren Druck und V die gesamte Volumänderung bedeuten.

$$V = (n_2 v_2 + n'_2 v'_2 + \cdots) - (n_1 v_1 + n'_1 v'_1 + \cdots).$$

Diese Gleichung (11a) charakterisiert das Gleichgewicht des Systems bezüglich der betrachteten speziellen Art der Änderung. Befindet sich das System in einem vollständigen Gleichgewicht, so gilt für jede Änderung oder Reaktion, welche unabhängig auftreten kann, eine Gleichung von der obigen Form. Diese Gleichungen brauchen indes nicht alle unabhängig zu sein. Wenn z. B. Essigsäure, sowohl im flüssigen, wie im gasförmigen Zustand aus zwei Molekülgattungen besteht, nämlich CH_3COOH und $(CH_3COOH)_2$, so haben wir für den Fall, dass flüssige Essigsäure mit ihrem Dampf im Gleichgewicht ist, vier Gleichungen von der Gestalt (11a): eine bezieht sich auf das Gleichgewicht $2\,CH_3COOH = (CH_3COOH)_2$ im Gaszustand; eine zweite auf dasselbe Gleichgewicht in der flüssigen Phase; eine dritte auf die Kondensation und Verdampfung der Doppelmoleküle; die vierte auf die Kondensation und Verdampfung der einfachen Moleküle. Von diesen vier Gleichungen sind drei unabhängig.

Kehren wir zur Untersuchung der allgemeinen Gleichgewichtsgleichung (11a) zurück. Es ist vor allem von Interesse, die Gestalt festzustellen, welche die Gleichung annimmt, wenn das System denselben Bedingungen gehorchen muss, welche bei der Ableitung der Gleichung (10) gültig waren, nämlich dass das System ausser Gasen und verdünnten Lösungen nur „kondensierte“ Phasen von bestimmter Zusammensetzung enthält. Kombinieren wir die Gleichungen (10) und (11), so erhalten wir:

$$PV = RT \ln \frac{v_2^{n_2} v_2'^{n'_2} \ldots}{v_1^{n_1} v_1'^{n'_1} \ldots} + C.$$

Nun ist V — die Volumänderung — in diesem Fall auf Rechnung der Volumänderung der gasförmigen Anteile zu setzen und wird daher bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional P sein. Folglich ist PV eine Konstante, und bei konstanter Temperatur ist auch:

$$\ln \frac{v_2^{n_2} v_2'^{n'_2} \ldots}{v_1^{n_1} v_1'^{n'_1} \ldots} = C', \text{ und } \frac{v_2^{n_2} v_2'^{n'_2} \ldots}{v_1^{n_1} v_1'^{n'_1} \ldots} = K \text{ (eine Konstante).} \quad (12)$$

Diese Gleichung spricht das bekannte Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage aus, sie enthält aber auch — da sie nicht an homogene Systeme gebunden ist — die Konstanz des Verteilungsverhält-



nisses zwischen verschiedenen Phasen. Hierin ist wieder das Henrysche Gesetz enthalten.

Dass die Gleichung (12) kein allgemeingültiges Naturgesetz repräsentiert, geht aus dem Vergleich mit der Gleichung (11a) hervor: nur wenn U, H, $C_{v_1} - C_{v_2}$ und PV Konstanten sind, ist auch $\frac{v_2^{n_2} v_2'^{n'_2} \ldots}{v_1^{n_1} v_1'^{n'_1} \ldots}$ konstant. Diesen Ausdruck wollen wir, wie gebräuchlich, durch den Buchstaben K abkürzen und Gleichgewichtsverhältnis (anstatt Gleichgewichtskonstante) nennen. K hängt nicht allein von der Temperatur, sondern auch von U, H, C_{v_1}. C_{v_2}, PV ab. Die Art der Abhängigkeit folgt aus der Gleichung (11a):

$$RT \ln K = PV - U + T \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT - HT; \tag{13}$$

$$\ln K = \frac{1}{R}\left(\frac{PV}{T} - \frac{U}{T} + \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT - H\right); \tag{14}$$

$$K = e^{\frac{1}{R}\left(\frac{PV}{T} - \frac{U}{T} + \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT - H\right)}. \tag{15}$$

In der letzten Gleichung ist e die Basis der natürlichen Logarithmen.

Aus dieser allgemeinen Gleichgewichtsgleichung kann mit Leichtigkeit der Ausdruck für die Änderung der Gleichgewichtsbedingungen mit der Änderung der Temperatur abgeleitet werden. Bezeichnen wir der Bequemlichkeit halber in Gleichung (14):

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT - H = F, \tag{16}$$

Differenzieren wir die Gleichung (14) nach der Temperatur, so erhalten wir:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R}\left[\frac{d\left(\frac{PV}{T}\right)}{dT} - \frac{1}{T}\frac{dU}{dT} + \frac{U}{T^2} + \frac{dF}{dT}\right]. \tag{17}$$

Nun ist F eine Funktion von T und von $\ln K$, welches letztere seinerseits eine Funktion von T ist. Den Gesetzen der partiellen Differentialquotienten zufolge haben wir:

$$\frac{dF}{dT} = \frac{\delta F}{\delta T} + \frac{\delta F}{\delta \ln K} \frac{d \ln K}{dT},$$

worin δ ein partielles Differential bedeutet. Da H unabhängig von der Temperatur ist, und da:

$$F = \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT - H,$$

so ist:
$$\frac{\delta F}{\delta T} = \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} = \frac{1}{T}\frac{dU}{dT},$$

wenn wir $C_{v_1} - C_{v_2}$ mit $\frac{dU}{dT}$ bezeichnen. Folglich ist:

$$\frac{dF}{dT} = \frac{1}{T}\frac{dU}{dT} + \frac{\delta F}{\delta \ln K}\frac{d \ln K}{dT},$$

und die Gleichung (17) bekommt die Gestalt:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R}\left[\frac{d\left(\frac{PV}{T}\right)}{dT} - \frac{1}{T}\frac{dU}{dT} + \frac{U}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{dU}{dT} + \frac{\delta F}{\delta \ln K}\frac{d \ln K}{dT}\right],$$

oder umgeordnet:

$$\frac{d \ln K}{dT}\left(1 - \frac{1}{R}\frac{\delta F}{\delta \ln K}\right) = \frac{1}{R}\left[\frac{d\left(\frac{PV}{T}\right)}{dT} + \frac{U}{T^2}\right]. \tag{18}$$

Betrachten wir den Spezialfall, wo das System durch die Reaktion sein Volum nicht ändert, so ist $V = 0$ und:

$$\frac{d \ln K}{dT}\left(1 - \frac{1}{R}\frac{\delta F}{\delta \ln K}\right) = \frac{U}{RT^2}. \tag{19}$$

Da F gleich $\int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT - H$ ist, so ist es, wie schon erwähnt, konstant bei den Bedingungen, welche zu den Gleichungen (10) und (12) führten, wenn die Gleichgewichtsbedingungen sich bei konstanter Temperatur ändern. In derartigen Fällen ist folglich $\frac{\delta F}{\delta \ln K} = 0$, und die Gleichung nimmt die Gestalt an:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}. \tag{20}$$

Diese Gleichung gilt sowohl für das homogene als auch für das heterogene Gleichgewicht. In Anwendung auf den ersteren Fall ist sie identisch mit der wohlbekannten van't Hoffschen Gleichung, welche manchmal auch Gleichung der Isochore genannt wird. Diese Gleichung wird indes nicht bloss in den Fällen benutzt, um die Änderung des Gleichgewichts mit der Temperatur auszudrücken, wo das Volum unverändert bleibt, sondern allgemein. Es kann leicht nachgewiesen werden, dass dies in den Fällen gerechtfertigt ist, für welche die Gleichung (20)

entwickelt wurde. In einem System, welches einem nicht allzu grossen Druck ausgesetzt ist, erleidet nämlich nur die Gasphase eine beträchtliche isotherme Änderung des Volumens. Das Volum der gasförmigen Komponenten ist aber, bei gegebenem Druck und Temperatur proportional der Gesamtmolenzahl der verschiedenen vorhandenen Gase. Wenn während der in Betracht kommenden Reaktion, in der Gasphase eine Änderung um n Mole auftritt, so ist die Gesamtänderung des Volumens:

$$V = \frac{nRT}{P}, \text{ oder } \frac{PV}{T} = nR.$$

In dem betrachteten Fall, wo $\frac{\delta F}{\delta \ln K} = 0$, kann die Gleichung (18) in folgender Gestalt geschrieben werden:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R}\left(\frac{d\left(\frac{PV}{T}\right)}{dT} + \frac{U}{T^2}\right).$$

Da nun $\frac{PV}{T} = nR$ eine Konstante ist, so ist:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}.$$

In analoger Weise kann ganz allgemein für ein beliebiges System, in welchem kein allzu grosser Druck herrscht, $d\left(\frac{PV}{T}\right)$ vernachlässigt werden; die Gleichung (18) nimmt die sehr angenähert gültige Gestalt an:

$$\frac{d \ln K}{dK}\left(1 - \frac{1}{R}\frac{\delta F}{\delta \ln K}\right) = \frac{U}{RT^2}. \tag{21}$$

Vergleichen wir die Gleichungen (20) und (21), so sehen wir, dass die Bedingungen, unter denen das obige van't Hoffsche Gesetz gültig ist, praktisch dieselben sind, unter denen die „Isothermengleichung“ des Massenwirkungsgesetzes (12) richtig ist, nämlich: dass F und mithin $C_{v_1} - C_{v_2}$ und H bei konstanter Temperatur unabhängig von den Volumbedingungen des Systems sind.

Die verschiedenen Gleichungen, welche bisher aus den allgemeinen Gleichungen für die freie Energie, für das Gleichgewicht abgeleitet wurden, können am besten durch Anwendung auf spezielle Gleichgewichtsfälle weiter verfolgt werden. Diesen Weg wollen wir jetzt einigermassen systematisch einschlagen.

II. Anwendung auf monomolekulare Systeme.

A. Homogene Systeme.

1. Gase. Der denkbar einfachste Fall eines physikochemischen Gleichgewichtes wird durch ein Gleichgewicht zwischen einer einzigen Molekülgattung in einer einzigen Phase und einem äusseren Druck repräsentiert. Für diesen Fall wurde die Zustandsgleichung bereits aufgestellt — nämlich die Gleichung (8):

$$p = \frac{RT}{v} + T\int_{T^0}^{T} \frac{1}{T}\frac{dc_v}{dv}\,dT - T\frac{d\mathfrak{H}}{dv} - \frac{d\mathfrak{U}}{dv}.$$

Es wurde gezeigt, dass bei vollkommenen Gasen:

$$\frac{dc_v}{dv} = 0;\ \frac{d\mathfrak{H}}{dv} = 0;\ \frac{d\mathfrak{U}}{dv} = 0 \text{ und folglich } p = \frac{RT}{v}. \tag{22}$$

Der nächste Fall, welcher Aufmerksamkeit verdient, ist der komprimierter Gase. Hier ist ebenfalls die spezifische Wärme bei konstantem Volum unabhängig vom Volum. Dies ist bis zu Drucken von mehreren tausend Atmosphären hinauf als richtig erwiesen[1]). Eine neuere Arbeit stellt die absolute Genauigkeit dieser Beziehung in Frage. Wir kommen später auf diesen Punkt zurück. Vorläufig nehmen wir an $\frac{dc_v}{dv} = 0$, wodurch sich die Gleichung (8) vereinfacht zu:

$$p = \frac{RT}{v} - T\frac{d\mathfrak{H}}{dv} - \frac{d\mathfrak{U}}{dv}. \tag{23}$$

Da $\frac{dc_v}{dv} = 0$, so ist nach Gleichung (9) auch $\frac{d\left(\frac{d\mathfrak{U}}{dv}\right)}{dT} = 0$; folglich ist der Ausdruck $\frac{d\mathfrak{U}}{dv}$ unabhängig von der Temperatur, wenn c_v unabhängig vom Volum ist. Dieser Ausdruck stellt die entwickelte Wärme bei der freien Ausdehnung des Gases dar. Wenn also die innere Energie eines Gases mit zunehmendem Volum ebenfalls zunimmt — d. h. wenn bei freier Ausdehnung Abkühlung eintritt —, so muss das Gas einen Druck haben, welcher kleiner, als der normale ist.

Da $\frac{d\mathfrak{H}}{dv}$ eine Funktion des Volumens allein ist, so können wir die Gleichung (23) in folgender Gestalt schreiben:

$$p = \left(\frac{R}{v} - F(v)\right)T - \frac{d\mathfrak{U}}{dv}. \tag{24}$$

---

[1]) Mallard und Le Chatolier, Wied. Beibl. 14, 364.

Da ferner $\frac{d\mathfrak{U}}{dv}$ keine Funktion der Temperatur ist, so hat die Gleichung eines Gases bei konstantem Volum — die „Isochore" — die Gestalt:

$$p = AT - B, \text{ wo } A \text{ und } B \text{ Konstanten sind.} \qquad (25)$$

Diese Gleichung wurde experimentell von Ramsay und Young[1]) als richtig gefunden.

Die Werte von $\frac{d\mathfrak{U}}{dv}$ können für einige Gase aus den Versuchen von Joule und Thomson über das Durchströmen von Gasen durch poröse Körper entnommen werden. Diese Forscher bestimmten direkt, wenn auch nicht $\frac{d\mathfrak{U}}{dv}$, so doch $\frac{d\mathfrak{U}}{dp}$, und fanden bei allen ihren Versuchen, mit Gasen und Gasgemengen, dass diese letztere Grösse unabhängig vom Druck war. Bei konstanter Temperatur ist also $\frac{d\mathfrak{U}}{dp}$ eine Konstante. Aus den Gasgesetzen ergiebt sich aber $dv = -\frac{v^2}{RT}dp$, wobei wir die Fehler, welche durch die Abweichungen von Gasgesetzen entstehen, gegenüber den viel grösseren Versuchsfehlern vernachlässigen. Dann ist:

$$\frac{d\mathfrak{U}}{dv} = -\frac{RT}{v^2}\frac{d\mathfrak{U}}{dp}. \qquad (26)$$

Wir können also die Gleichung (24) in folgender Gestalt schreiben:

$$p = \left(\frac{R}{v} - F(v)\right) T + \frac{RT}{v^2}\frac{d\mathfrak{U}}{dp}.$$

Wir wollen ferner aus Gründen, die sofort verständlich sein werden, ganz allgemein anstatt $\frac{R}{v} - F(v)$, $\frac{R}{v - f(v)}$ schreiben, wo $F(v)$ und $f(v)$ verschiedene Funktionen von v sind. Dann ist:

$$p = \frac{RT}{v - f(v)} + \frac{RT}{v^2}\frac{d\mathfrak{U}}{dp}.$$

Da nun das letzte Glied unabhängig von der Temperatur ist, so muss $\frac{d\mathfrak{U}}{dp}RT$ unabhängig von der Temperatur sein. Da aber $\frac{d\mathfrak{U}}{dp}$ bei konstanter Temperatur konstant ist, so muss $RT\frac{d\mathfrak{U}}{dp}$ auch von dem Volum unabhängig sein. Dieser Ausdruck ist mithin unter allen Bedingungen, denen das System unterworfen wird, eine Konstante. Setzen wir $-RT\frac{d\mathfrak{U}}{dp} = a$, so erhalten wir:

[1]) Diese Zeitschr. 1, 433 (1887).



$$p = \frac{RT}{v - f(v)} - \frac{a}{v^2}. \tag{28}$$

Diese Gleichung ist identisch mit der wohlbekannten van der Waalsschen, welche er aus rein kinetischen Überlegungen abgeleitet hat. Es ist im obigen gezeigt worden, dass sie sich direkt aus einer allgemeinen thermodynamischen Gleichung ableiten lässt, wenn man zwei einfache empirisch gefundene Beziehungen zu Hilfe nimmt, nämlich den Satz von der Konstanz der spezifischen Wärme der Gase bei konstanter Temperatur und den Satz von der Proportionalität zwischen der Abkühlung und der Druckabnahme bei der freien Ausdehnung von Gasen.

Durch die Gleichung (28) wird die Gestalt von $f(v)$ nicht näher angegeben; die Gleichung (28) erscheint in dieser Hinsicht weniger explizit als die van der Waalssche Gleichung, in der dieses Glied als ein Konstante behandelt wird. Es muss aber in Betracht gezogen werden, dass die Volumkorrektion b der van der Waals'schen Formel nur dann als Konstante angesehen werden kann, wenn das Gesamtvolum gross ist, dass sie in Wirklichkeit ebenfalls eine unbekannte Funktion des Volums ist.

Die Konstanz des Ausdrucks $RT\frac{d\mathfrak{U}}{dp}$ oder a konnten wir nur für die Gase, mit denen Joule und Thomson gearbeitet haben, beweisen, und auch das nur für ein begrenztes Druckinterall. Da aber diese Konstanz für alle untersuchten Gase vorhanden war, so können wir annehmen, dass — bei denselben Grenzen des Druckes — auch alle anderen Gase dieses Verhalten zeigen werden. Keineswegs sicher ist es, dass diese Konstanz bei allen Drucken erhalten bleibt. Die Deutung, welche van der Waals der Grösse a beilegt — als Ausdruk für die intermolekulare Anziehung —, macht es wahrscheinlich, dass a eine Funktion des Volums ist. Anderenfalls müsste die Gegenseitige Anziehung zweier Molekeln unabhängig von ihrer Entfernung sein. Die Änderung von a mit dem Volum soll weiter unten näher besprochen werden.

Van der Waals nahm apriori an, dass a unabhängig von der Temperatur ist. Aus den Überlegungen auf Seite 375 geht aber hervor, dass dies nur der Fall ist, wenn $\frac{dc_v}{dv} = 0$. Wenn auch die Änderung der spezifischen Wärme bei mässigen Volumänderungen eine zu vernachlässigende Grösse ist, so wird wahrscheinlich die Veränderlichkeit bei sehr grossen Volumänderungen stets messbar sein, wie weiter unten gezeigt werden soll.



Da die Grösse a definitionsgemäss gleich $-RT\frac{d\mathfrak{U}}{dp}$ ist, so müssen wir im stande sein, den Wert aus den Versuchen von Joule und Thomson zu berechnen. Eine dem Wesen nach identische Berechnung ist bereits von van der Waals[1]) ausgeführt: Er berechnete aus den experimentell gefundenen Werten für a und b die Abkühlung, die bei der freien Ausdehnung der Gase auftreten müsste. In der folgenden Tabelle sind die Abkühlungen in Celsiusgraden für einen Druckunterschied von 1 Atmosphäre angeführt, wie sie einerseits von van der Waals berechnet, andererseits im Mittel von Joule und Thomson experimentell gefunden worden sind.

	Temperatur	Berechnet	Beobachtet
Luft	17	0·265	0·259
„	90	0·18	0·206
CO_2	18	0·9	1·15
„	91·5	0·64	0·703

In Anbetracht der grossen Unsicherheiten der Experimentaldaten ist die Übereinstimmung sehr genügend.

2. Flüssigkeiten. Der experimentelle Nachweis der Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes beweist, dass wir beide als identisch ansehen müssen: eine Formel, welche auf den einen Zustand allgemein anwendbar ist, muss es auch für den anderen sein. So müssen alle oben für Gase entwickelten Gleichungen ohne Änderung auch für Flüssigkeiten anwendbar bleiben, wenn nur nicht ausser Acht gelassen wird, dass in den Gleichungen:

$$p = \frac{RT}{v - f(v)} - \frac{d\mathfrak{U}}{dv} \quad \text{und} \quad p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_4}{v^2},$$

$\frac{d\mathfrak{U}}{dv}$ und $\frac{a}{v^2}$ nur dann unabhängig von der Temperatur sind, wenn $\frac{dc_v}{dv} = 0$, dass a möglicherweise keine Konstante ist, sondern eine Funktion des Volums sein kann, und dass b nicht notwendig bei Volumänderungen konstant bleibt, wenn es auch in jedem Fall unabhängig von der Temperatur ist.

Was die Frage nach der Veränderlichkeit von c_v mit dem Volum bei Flüssigkeiten betrifft, so liegen keine direkten Experimentaldaten vor; es kann indes indirekt gezeigt werden, dass c_v praktisch konstant sein muss: Ramsay und Young fanden nämlich, dass die Gleichung $p = AT - B$ (Seite 376) sowohl für Flüssigkeiten, wie für Gase gültig

---

[1]) Kontinuität etc. Seite 116.

ist und das ist nur möglich, wenn $\frac{dc_v}{dv} = 0$.[1]) Wenn $\frac{dc_v}{dv}$ nicht geich 0 ist, so muss die allgemeine Gleichung (8) angewandt werden:

$$p = \frac{RT}{v} - T\frac{d\mathfrak{H}}{dv} - \frac{d\mathfrak{U}}{dv} + T\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T}\frac{dc_v}{dv}\,dT;$$

differenzieren wir bei konstantem v nach T, so erhalten wir:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R}{v} - \frac{d\mathfrak{H}}{dv} - \frac{d^2\mathfrak{U}}{dv\,dT} + \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T}\frac{dc_v}{dv}\,dT + \frac{dc_v}{dv}.$$

Da nach Gleichung (9) $\frac{d^2\mathfrak{U}}{dv\,dT} = \frac{dc_v}{dv}$ ist, so haben wir:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R}{v} - \frac{d\mathfrak{H}}{dv} + \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T}\frac{dc_v}{dv}\,dT = C + \int_{T_0}^{T} \frac{dc_v}{dv}\frac{dT}{T}, \tag{29}$$

worin C eine Konstante ist; während nach Gleichung (25) $\frac{dp}{dT} = A$ ist.

Trotz dieser Gründe für die angenäherte Konstanz der spezifischen Wärme scheint aus den Untersuchungen von Joly[2]) hervorzugehen, dass c_v sich bei Gasen merklich ändert, wenn das Volum in sehr weiten Grenzen variiert wird. Er war der erste, dem es gelang, direkt die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volum zu messen. Die Versuche wurden mit Hilfe des Differential-Dampfkalorimeters ausgeführt; diese Methode scheint sehr genaue und übereinstimmende Resultate zu geben. Die Versuche ergaben, dass die spezifische Wärme bei konstantem Volum durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:

Für Luft, $c_v = 0{\cdot}17151 + 0{\cdot}02788\,\varrho$

Für CO_2, $c_v = 0{\cdot}1650 + 0{\cdot}2125\,\varrho + 0{\cdot}3400\,\varrho^2$.

Hier bedeutet ϱ die Dichte in Grammen pro Kubikcentimeter. Nach diesen Formeln unterscheidet sich die spezifische Wärme bei konstantem Volum bei Atmosphärendruck von derjenigen für ein unendlich grosses Volum nur um $^2/_{100}$ % bei Luft und um $^3/_{10}$ % bei Kohlendioxyd. Der Unterschied der spezifischen Wärmen für Gase von Atmosphärendruck einerseits und stark komprimierter oder verflüssigter Gase andererseits ist bedeutend grösser. Für Kohlendioxyd z. B. ergiebt die Formel beim kritischen Volum für c_v einen Wert, der zweimal, bei 0° im flüssigen Zustande einen Wert, der drei- und ein halbmal so gross ist als der Wert

[1]) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie 1898, Seite 234.

[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. **182 A**, 73; Proc. Roy. Soc. **47**, 218; **55**, 390.

für das Gas bei Atmosphärendruck. Ein Beleg für die Änderung von c_v beim Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand wird weiter unten mitgeteilt werden.

In dieser Veränderlichkeit der spezifischen Wärme liegt wahrscheinlich die Ursache der mannigfachen Abweichung von der van der Waalsschen Formel. Es erscheint daher notwendig, um eine genauere Zustandsgleichung zu erhalten, zu der allgemeineren Gleichung (8) zurückzukehren:

$$p = \frac{RT}{v} + T\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T}\frac{dc_v}{dv}\,dT - T\frac{d\mathfrak{H}}{dv} - \frac{d\mathfrak{U}}{dv}.$$

Hier enthält das Glied $\frac{d\mathfrak{H}}{dv}$ nicht nur die Funktion für die Volumkorrektion, sondern auch ein Glied, welches von dem Werte der unteren Integrationsgrenze T_0 abhängt. Schreiben wir:

$\frac{d\mathfrak{H}}{dv} = F(v)$, dann ist $\frac{RT}{v} - F(v)\,T = \frac{R}{v - f(v)}\,T - F'(v)\,T$,

worin $f(v)$ dieselbe Funktion von v bedeutet, wie in den Gleichungen (27) und (28), nämlich die Grösse b der van der Waalsschen Formel und $F'(v)$ eine andere Funktion von v. Nun ist $\frac{dc_v}{dv}$ praktisch unabhängig von der Temperatur, so dass die Gleichung in folgender Gestalt geschrieben werden kann:

$$p = \frac{RT}{v - f(v)} - T\ln\frac{T}{T_0}\frac{dc_v}{dv} - F'(v)\,T - \frac{d\mathfrak{U}}{dv}.$$

Aus der Art der Entstehung von $F'(v)$ ist es wahrscheinlich, dass es eine Funktion von derselben allgemeinen Natur ist, wie das vorangehende Glied, und dass es in ähnlicher Weise vom Volum abhängen wird, wie $\frac{dc_v}{dv}$. Da nun der Koëffizient von $\frac{dc_v}{dv}$ keine Volumfunktion ist, so können wir — nicht als vollkommenen Ausdruck, wohl aber als bessere Annäherung an die Wahrheit im Vergleich zu den früher erhaltenen Gleichungen — folgende Zustandsgleichung für die Isotherme aufstellen:

$$p = \frac{RT}{v - f(v)} - \frac{d\mathfrak{U}}{dv} + c\frac{dc_v}{dv}, \tag{30a}$$

oder nach dem Typus der van der Waalsschen Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} + c\frac{dc_v}{dv}, \tag{30b}$$

worin c eine dritte Konstante ist, die bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Werte hat, und die experimentell bestimmt werden muss.

Die Gleichung (29) giebt die entsprechende Isochorengleichung,

welche begrenzte Temperaturgebiete in folgender Gestalt geschrieben werden kann:

$$\frac{dp}{dT} = C + \frac{dc_v}{dv} \ln T. \tag{31}$$

Diese Gleichungen (30) und (31) müssten einen genaueren Ausdruck für das Verhalten von Gasen und Flüssigkeiten darstellen, als die Gleichung von van der Waals oder die entsprechenden in dieser Abhandlung entwickelten. Da der Genauigkeitsgrad der bisherigen Bestimmungen von $\frac{dc_v}{dv}$ unbekannt ist, so habe ich vorläufig auf eine Anwendung dieser Gleichungen verzichtet.

Kehren wir zu der Betrachtung von $f(v)$ oder b zurück, so mag zuvor betont werden, dass diese Grösse stets eine Funktion des Volums ist und mit abnehmendem Volum ebenfalls abnimmt, denn gewöhnlich ist das Gesamtvolum im flüssigen Zustand kleiner als b, wie es sich für den Gaszustand berechnet, und wenn b konstant wäre, so müsste $v - b$ einen negativen Wert haben, was widersinnig wäre, denn $v - b$ muss stets einen positiven Wert haben.

Die Art und Weise, in der die Grösse a sich mit dem Volum ändert, kann nicht a priori vorausgesagt werden. Wenn diese Grösse die gegenseitige Anziehung der Molekeln darstellt, so muss sie sich umgekehrt proportional dem Volum ändern, wenn die Anziehung umgekehrt proportional dem Abstand der Molekeln ist. Da aber die beobachtete Anziehung wahrscheinlich das Resultat von anziehenden und abstossenden Kräften zwischen den Molekeln ist, so können wir a priori nichts über ihre Abhängigkeit von dem gegenseitigen Abstand der Molekeln aussagen. Es ist in der That nicht notwenig, dass a oder $\frac{d\mathfrak{U}}{dv}$ stets einen positiven Wert hat. Joule und Thomson fanden bei der freien Ausdehnung von Wasserstoff eine Temperatursteigerung an Stelle der gewöhnlich auftretenden Abkühlung. Dies würde ein Zeichen für einen kleinen negativen Wert von a sein, entsprechend einem Vorwiegen der abstossenden Kräfte zwischen den Molekeln. Die Unzuverlässigkeit der entsprechenden experimentellen Daten hindert indes eine genaue Erkenntnis der Sachlage.

An Stelle der Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v - f(v)} - \frac{d\mathfrak{U}}{dv},$$

kann die Gleichung von van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

auf Flüssigkeiten angewandt werden, mit dem Vorbehalt, dass a und b nicht Konstanten, sondern noch näher zu bestimmende Volumfunktionen sind. Bei Flüssigkeiten ist p stets klein im Vergleich zu den beiden anderen Gliedern. Wenn wir das Volum, welches dem Druck $p = 0$ entspricht, mit v_0 bezeichnen, so haben wir:

$$\frac{RT}{v_0 - b} = \frac{a}{v_0^2}. \tag{32}$$

Da aber das Volum von Flüssigkeiten nur wenig durch äusseren Druck geändert wird, so wird $v_0 - b$ sich nicht wesentlich von $v - b$ bei Atmosphärendruck unterscheiden. Wir können also als Gleichung für Flüssigkeiten bei Atmosphärendruck schreiben:

$$\frac{RT}{v - b} = \frac{a}{v^2}. \tag{33}$$

Aus dieser Gleichung können die Werte von a und b bestimmt werden, wenn das Volum der Flüssigkeit bei zwei verschiedenen Temperaturen bekannt ist. Aus den so erhaltenen Werten müsste es theoretisch möglich sein, die Kompressibilität der Flüssigkeit bei konstanter Temperatur zu berechnen. Durch die Differentiation der van der Waalsschen Gleichung erhalten wir für die reziproke Kompressibilität den Ausdruck:

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + 2\frac{a}{v^3};$$

praktisch leidet diese Methode an der Thatsache, dass die Differenz zwischen beiden letzten Gliedern sehr klein im Vergleich zum Werte jedes Gliedes für sich ist, und dass sich daher jeder Fehler beider Einzelglieder enorm bei der Bestimmung von $\frac{dp}{dv}$ multipliziert.

Die Werte von a und b, wie sie aus der Gleichung (33) erhalten werden, werden uns weiter unten bei der Besprechung der Beziehungen zwischen Gasen und Flüssigkeiten von Wichtigkeit sein. Die Art und Weise, wie a und b sich mit dem Volum einer Flüssigkeit ändern, wird durch die folgende Zusammenstellung, die aus den Daten berechnet ist, welche von Young[1]) für Fluorbenzol gegeben wurden, illustriert. Für die Werte bei hohen Drucken ist p im Vergleich zu $\frac{a}{v^2}$ nicht zu vernachlässigen, die Gleichung (33) giebt dann keine genauen Resultate, und man muss die ursprüngliche van der Waalssche Gleichung anwenden. v bedeutet das Molekularvolum in Litern, p ist in Atmosphären ausgedrückt, b und a in den entsprechenden Einheiten.

[1]) Phil. Mag. 33, 153.

	v	b	a
	0·097	0·075	11·6
	0·111	0·078	12·8
	0·127	0·081	13·5
	0·157	0·088	15·0
	0·225	0·110	17·9
	0·232	0·114	18·2
Durch Extrapolation finden wir für das kritische Volum $v = 0·270$	0·270	0·126	19·7
Aus den kritischen Daten berechnen sich a und b zu	0·270	0·128	19·9

Es geht daraus hervor, dass die Werte von a und b, wie sie aus den Daten für die Wärmeausdehnung einer Flüssigkeit erhalten werden, vollkommen mit den Werten, wie sie sich aus den kritischen Konstanten berechnen, übereinstimmen. Die Veränderlichkeit von b mit dem Volum wird durch die Zahlen deutlich bewiesen und ist typisch. Was die Änderung von a betrifft, so lässt sich vorläufig nichts sagen, ob sie der Änderung des Volums, oder der Temperatur, oder beider Parameter zuzuschreiben ist.

Es muss hier betont werden, dass alle bisherigen Überlegungen über Gase und Flüssigkeiten sich nur auf Stoffe bezogen, die aus einer einzigen Molekülgattung bestehen. Gase und Flüssigkeiten, in denen Dissociation oder Association auftritt, gehören nicht in dieses Kapitel.

B. Heterogene Systeme.

1. Gase und Flüssigkeiten. Der einfachste Fall des heterogenen Gleichgewichts in einem System, welches aus einer einzigen Molekülgattung besteht, ist das Gleichgewicht zwischen einer einheitlichen Flüssigkeit und ihrem Dampf. Wir wollen auf diesen Fall die allgemeine Gleichgewichtsgleichung (11a) anwenden. Wenn wir die spezifische Wärme bei konstantem Volum für Flüssigkeit und Dampf als gleich annehmen, so nimmt die Gleichung die einfachere Form an:

$$RT \ln \frac{v_2}{v_1} = PV - U - HT, \qquad (34)$$

worin v_1 und v_2 die Molekularvolumina von Flüssigkeit, resp. Dampf bedeuten. Aus dem vorigen Kapitel wissen wir, dass die Grösse H einfach als Volumkorrektion auftritt. Die Art und Weise, wie dies geschieht, geht am exaktesten aus der Berechnung der freien Energie der Verflüssigung hervor: man bestimmt die Arbeit, welche erforderlich ist, um Dampf isotherm kontinuierlich, so lange zu komprimieren, bis



der die Bedingungen des flüssigen Zustandes erreicht hat. Diese Arbeit wird gleich $\int p\,dv$ sein, und p kann aus der Zustandsgleichung, welche während dieses Vorganges gültig sein müsste, als Funktion von v bestimmt werden. Nach Gleichung (27) ist:

$$p = \frac{RT}{v - f(v)} - \frac{d\mathfrak{U}}{dv}.$$

Folglich:
$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v - f(v)}\,dv - \int_{v_1}^{v_2} d\mathfrak{U}.$$

Die Integration von $\frac{RT}{v - f(v)}$ ist nur möglich, wenn die Gestalt von $f(v)$ bekannt ist; da aber der Wert von $f(v)$ sich nicht stark ändert, und da dieser Wert — für kleine Volumina — nur einen unwesentlichen Bestandteil des ganzen Ausdruckes ausmacht, so kann er als konstant, und zwar gleich dem Werte von $f(v)$ oder b_2 des flüssigen Zustandes angesehen werden. Dieser letztere Wert kann aus Gleichung (33) gefunden werden. Die obige Gleichung nimmt dann die Gestalt an:

$$A = RT \ln \frac{v_2 - b_1}{v_1 - b_1} + U,$$

und für das Gleichgewicht, da nach (11) $A = PV$:

$$RT \ln \frac{v_2 - b_1}{v_1 - b_1} = PV - U. \tag{35}$$

Da b_1 im Vergleich zu v_2 klein ist, so können wir $v_2 - b_1$ durch v_2 ersetzen, da ferner U die Änderung der inneren Energie bei der Verdampfung darstellt, und PV die äussere Arbeit, so ist $-U + PV$ gleich der gewöhnlichen molekularen Verdampfungswärme (inklusive die äussere Arbeit). Diese Grösse mag mit L bezeichnet werden. Dann ist:

$$RT \ln \frac{v_2}{v_1 - b_1} = L. \tag{36}$$

Diese Gleichgewichtsgleichung, welche gleichzeitig eine einfache Formel für die Verdampfungswärme giebt, gilt für alle Fälle, wo das Verdampfen mit keiner Änderung des Molekulargewichts oder der spezifischen Wärme bei konstantem Volum verknüpft ist. Wir wollen in der folgenden Zusammenstellung für einige Stoffe die experimentell gefundenen Werte von L mit den aus der Gleichung (36) berechneten vergleichen.

R ist in solchen Einheiten ausgedrückt, dass L in g-Kalorien erscheint, und hat den Wert 1·98. Die Werte von b_1 sind aus den Aus-



dehnungskoëffizienten der Flüssigkeiten nach Gleichung (33) erhalten. Für den Wert von v_2 — das Molekularvolum des Dampfes — habe ich in den Fällen, wo keine direkten Experimentalbestimmungen vorlagen, das Volum eines vollkommenen Gases unter den gleichen Bedingungen angenommen. Der dadurch entstehende Fehler kann vernachlässigt werden, weil ein grosser Fehler in v_2 oder in $v_1 - b_1$ nur wenig den Wert von L beeinflusst.

	Temp. C.	v_1	b_1	v_2	L (ber.)	L (beob.)
Äther	35	0·1062[1]	0·080	24·82	4200	6600[4]
Benzol	80	0·096 [2]	0·065	28·87	4800	7200[5]
Methylformiat	40	0·0627[3]	0·047	25·02[6]	4500	6900[3]
Methylpropionat	80	0·1047[4]	0·077	27·50[6]	4800	7400[7]

Diese Resultate sind insofern sehr interessant, als die berechneten Werte stets ca. $^2/_3$ der beobachteten betragen. Die schlechte Übereinstimmung liegt wahrscheinlich daran, dass die auf S. 384 erwähnten Bedingungen nicht erfüllt sind. Wir haben keine Ursache, bei den genannten Stoffen im flüssigen Zustand Polymerisation der Molekeln anzunehmen. Wir müssen daher wiederum annehmen, dass die spezifische Wärme bei konstantem Volum im allgemeinen für den flüssigen und gasförmigen Zustand verschieden ist. Ich glaube übrigens, dass man dies noch auf einem anderen ganz unabhängigen Wege beweisen kann. Die spezifische Wärme bei konstantem Druck ist die Summe von zwei Grössen, von denen die eine die Änderung der inneren, die andere die Änderung der äusseren Energie darstellt. Es ist also:

$$c_P = \left(\frac{d\mathfrak{U}}{dT}\right)_P + P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P, \tag{37}$$

wo $\left(\frac{d\mathfrak{U}}{dT}\right)_P$ und $\left(\frac{dv}{dT}\right)_P$ die Änderungen der inneren Energie, resp. des Volums mit der Temperatur beim konstanten Druck P bedeuten.

$$\left(\frac{d\mathfrak{U}}{dT}\right)_P = \left(\frac{d\mathfrak{U}}{dT}\right)_v + \left(\frac{d\mathfrak{U}}{dv}\right)_T \left(\frac{dv}{dT}\right)_P,$$

$$\left(\frac{d\mathfrak{U}}{dT}\right)_v = c_v,$$

$$c_v = \left(\frac{d\mathfrak{U}}{dT}\right)_P - \left(\frac{d\mathfrak{U}}{dv}\right)_T \left(\frac{dv}{dT}\right)_P;$$

---

[1]) Kopp, Jahresbericht der Chemie 1860.
[2]) Pisaty, Paternò, Jahresbericht der Chemie 1874.
[3]) Young, Thomas, Phil. Mag. **34**, 508.
[4]) Brix, Pogg. Ann. **55**, 341. [5]) Wirtz, Wied. Ann. **40**, 438.
[6]) Für 32·9° Andrews, Pogg. Ann. **75**, 501.
[7]) Schiff, Lieb. Ann. **234**, 338.

aus (37) folgt ferner:

$$\left(\frac{d\mathfrak{U}}{dT}\right)_P = c_P - P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P,$$

$$c_v = c_P - \left(\frac{dv}{dT}\right)_P \left(\frac{d\mathfrak{U}}{dv}\right)_T - P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P,$$

$$c_v = c_P - \left(\frac{dv}{dT}\right)_P \left[P + \left(\frac{d\mathfrak{U}}{dv}\right)_T\right]. \tag{38}$$

Wir fanden für ein Gas oder eine Flüssigkeit, dass $\frac{d\mathfrak{U}}{dv} = \frac{a}{v^2}$ ist. Setzen wir das in die Gleichung (38) ein, so erhalten wir:

$$c_v = c_P - \left(\frac{dv}{dT}\right)_P \left(P + \frac{a}{v^2}\right). \tag{39}$$

Da $\left(\frac{dv}{dT}\right)_P$ der thermische Ausdehnungskoëffizient ist, so enthält die Gleichung (39) nur experimentell bestimmbare Grössen; wir sind also im stande, c_v aus den experimentell gefundenen Werten von c_P zu berechnen. Die Berechnung wird noch weiter durch die Thatsache vereinfacht, dass für die meisten Gase $\frac{a}{v^2}$ im Vergleich zu P, und für Flüssigkeiten P im vergleich zu $\frac{a}{v^2}$ zu vernachlässigen ist. Mit genügender Übereinstimmung gilt also für Flüssigkeiten:

$$c_v = c_P - \frac{a}{v^2}\left(\frac{dv}{dT}\right)_P; \tag{40a}$$

und für Dämpfe:

$$c_v = c_P - P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P = c_P - R, \tag{40b}$$

das heisst: die Gleichung für die spezifischen Wärmen vollkommener Gase ist auf solche Dämpfe anwendbar, bei denen $\frac{a}{v^2}$ im Vergleich zum Atmosphärendruck zu vernachlässigen ist.

Die molekularen spezifischen Wärmen bei konstantem Druck sind für Äther 40·48, resp. 31·67. Bei 30° ist der thermische Ausdehnungskoëffizient des flüssigen Äthers 0·000163; $v = 0{\cdot}1054$ Liter; für a berechnet sich aus (33) der Wert 10·84 in solchen Einheiten, dass $\frac{a}{v^2}$ in Atmosphären ausgedrückt ist. Aus diesen Daten ergiebt sich für $\frac{a}{v^2}\left(\frac{dv}{dT}\right)_P$ der Wert 0·1590 in Literatmosphären, oder 3·843 in g-Kalorien. Ziehen wir diesen letzteren Wert von 40·48 ab, so erhalten wir für die spezifische Wärme des flüssigen Äthers bei konstantem Volum 36·64. Ziehen wir von 31·67 den Wert von $R = 1{\cdot}98$ ab, so erhalten wir 29·69 als

spezifische Wärme des Ätherdampfes bei konstantem Volum. Der Unterschied zwischen diesen Werten ist viel zu gross, als dass er durch Versuchsfehler erklärt werden könnte.

Es lohnt sich zu untersuchen, ob vom kinetischen Standpunkt eine Erklärung für die Änderung der spezifischen Wärme bei konstantem Volum gefunden werden kann. Wir müssen annehmen, dass die Energie, welche einem Stoff zur Erhöhung der fortschreitenden Bewegung entsprechend einer bestimmten Erhöhung der Temperatur zugeführt werden muss, unabhängig vom Zustande des Stoffes ist. Wenn aber die Wärmeenergie eines Stoffes nur zum Teil in der fortschreitenden Bewegung der Moleküle besteht, zum Teil aber auch in allerhand sekundären Bewegungsarten wie etwa Schwingungen und Rotationen der Molekeln, dann muss eine zugeführte Energiemenge nur zum Teil zur Erhöhung der fortschreitenden Bewegung der Moleküls und mithin zu einer Temperatursteigerung verbraucht werden. Der Energieanteil, welcher zur Erhöhung der Schwingungen und Rotationen verbraucht wird, braucht nicht notwendig unabhängig vom Volum des Körper zu sein, insofern als er vom gegenseitigen Abstand der Molekeln und der Häufigkeit ihrer Zusammenstösse abhängen könnte. Wenn dagegen die Molekeln eines Stoffes ausschliesslich fortschreitende Bewegungen ausführen könnten, so müssten wir für diesen Fall eine absolute Konstanz der spezifischen Wärme bei konstantem Volum verlangen. Man nimmt an, dass Quecksilberdampf ein derartiger Stoff ist, und wenn — was wahrscheinlich ist — flüssiges Quecksilber ebenfalls aus einatomigen Molekülen besteht, so muss der Wert von c_v in beiden Zuständen identisch sein. Leider ist die spezifische Wärme von Quecksilberdampf unbekannt, so dass wir nicht in der Lage sind, direkt diese Folgerung zu prüfen. Wenn indes die Annahme richtig ist, so muss die Gleichung (36) richtige Resultate für die Verdampfungswärme des Quecksilbers geben. Eine Berechnung, analog der auf Seite 385, giebt für $T = 623$, $v_1 = 0{\cdot}01566$, $b_1 = 0{\cdot}01419$, $v_2 = 58{\cdot}7$, $L = 13070$. Der von Person[1]) direkt beobachtete Wert ist 12400. Die Übereinstimmung ist befriedigend und liegt innerhalb der Versuchsfehler.

2. Die Dampfdruckkurve. Die Änderung eines Gleichgewichts zwischen flüssiger oder fester Phase und deren Dampf mit der Temperatur geht aus der Gleichung (20) hervor. Wenn wir nämlich annehmen, dass der Dampf mit genügender Genauigkeit den Gasgesetzen folgt, so haben wir ein System, auf welches die Gleichung (20) an-

[1]) Compt. rend. **23**, 162 ff. (1846).

wendbar ist, da das System bloss eine Gasphase und eine kondensierte Phase von unveränderlicher Zusammensetzung enthält.

Nach der Gleichung (20) ist $\frac{d \ln K}{d T} = \frac{U}{R T^2}$, ferner ist $\ln K = \ln v - \ln v'$, worin v das Molekularvolum des Dampfes, v' das des flüssigen oder festen Stoffes bedeuten. $\frac{d \ln v'}{d T}$ ist vollständig zu vernachlässigen im Vergleich zu $\frac{d \ln v}{d T}$. Die Gleichung (20) nimmt daher die Gestalt an:

$$\frac{d \ln v}{d T} = \frac{U}{R T^2}.$$

Da $v = \frac{R T}{p}$ ist, wo p den Dampfdruck darstellt, so ist:

$$\ln v = -\ln p + \ln R + \ln T,$$

und:

$$d \ln v = -d \ln p + \frac{1}{T} d T.$$

Setzen wir das ein, so erhalten wir:

$$\frac{d \ln p}{d T} = -\frac{U}{R T^2} + \frac{1}{T} = -\frac{-U + R T}{R T^2}.$$

Ebenso, wie auf Seite 384, setzen wir $-U + R T = L$, dann ist:

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{L}{R T^2}.$$

Dies ist der bekannte Ausdruck für die Dampfdruckkurve.

Ein vollständiger Ausdruck für den Dampfdruck, wenn die Flüssigkeit der Gleichung (36) und der Dampf den Gasgesetzen genügt, kann auf folgende Weise abgeleitet werden:

$$\ln \frac{v}{v' - b'} = \frac{L}{R T}.$$

Setzen wir $\frac{R T}{p}$ für v ein, so ist:

$$\ln \frac{R T}{p(v' - b')} = \frac{L}{R T}, \text{ und } \frac{R T}{p(v' - b')} = e^{\left(\frac{L}{R T}\right)}.$$

Daraus folgt:

$$p = \frac{R T}{(v' - b') e^{\left(\frac{L}{R T}\right)}}.$$

III. Dimolekulare Systeme.

Lösungen. Der einfachste Fall eines aus zwei Molekülgattungen zusammengesetzten Systems liegt dann vor, wenn die beiden Molekelgattungen chemisch aufeinander nur insofern einwirken, als sie einander lösen.

Bevor wir uns näher mit einem derartigen System befassen, ist es am Platze, kurz — im Lichte der Resultate des vorangehenden Kapitels — eine Frage, welche die allgemeine Gleichgewichtsgleichung betrifft, zu beantworten, nämlich die Frage nach der Gestalt der Funktion H. Die Grösse $\mathfrak{H}_1$ tritt in der Gleichung (5), welche die freie Energie einer einzelnen Komponente des Systems ausdrückt, als Integrationskonstante auf. Über ihre Natur liess sich nichts näheres aussagen, nur muss sie unabhängig von der Temperatur sein. Wurde die Gleichung (5) differenziert, so ergab sich, dass $\frac{d\mathfrak{H}_1}{dv_1}$ in den ferneren Gleichungen der Volumkorrektion b der van der Waalsschen Gleichung entsprach. Da sich dies für die weit auseinanderliegenden Zustände als Gas und als Flüssigkeit als richtig erwiesen hat, so ist es wahrscheinlich, dass für jeden Zustand, in welchem die Molekel selbst nicht geändert ist, $\frac{d\mathfrak{H}_1}{dv_1}$ als eine derartige Volumkorrektion ausgedrückt werden kann. Solch eine Volumkorrektion drückt die durch das wahre Volum der Molekeln selbst bedingte Abnahme des Volums aus, welches zur freien Bewegung der Molekeln notwendig ist. Wenn wir also von $\mathfrak{H}_1$ das Glied subtrahieren, welches die Volumkorrektion darstellt, so wird eine Grösse übrig bleiben, welche so lange konstant bleibt, als die Molekel ihrerseits sich nicht ändert, und deren Wert nur von der Natur der betrachteten Substanz abhängt. Diese Grösse wollen wir fernerhin mit dem Buchstaben $\mathfrak{h}$ bezeichnen. Am allgemeinsten tritt die Volumkorrektion bei Betrachtung einer Phase aus mehreren Molekularbestandteilen in Rechnung. Betrachten wir jeden Bestandteil für sich, so muss das Volum einerseits bezüglich des wahren Volums der eigenen Molekeln, andererseits bezüglich des Volums der anderen Molekeln korrigiert werden. Das Volum mit der ersteren Korrektion mag, wie in der van der Waalsschen Gleichung, durch $v - b$ bezeichnet werden, wo b das wirkliche Volum der eigenen Molekeln ist. Für den Raum, welcher von den andersartigen Molekeln eingenommen wird, kann das Volum durch eine Multiplikation mit einem Faktor r korrigiert werden, welcher den Bruchteil jedes Volums der Mischung angiebt, welcher für die freie Bewegung der speziell betrachteten Molekeln übrig geblieben ist. Die spezielle Natur dieser letzteren Molekeln darf keinen Einfluss auf die Grösse r haben. Wir haben also für das korrigierte Volum eines Stoffes, welcher in einer Mischung gelöst ist, den Wert $r\,(v - b)$, worin r nur von der Natur des Lösungsmittels, b von der Natur des gelösten Stoffes abhängt.

Bevor wir uns zur Betrachtung von Lösungen wenden, ist es erforderlich, ihre wahrscheinliche Natur zu besprechen. Wenn auch einige Gründe für die Annahme sprechen, dass der Lösungsvorgang mit einer Molekularänderung verknüpft ist, so spricht doch die Mehrzahl der Gründe zu Gunsten der Theorie, dass die Molekeln eines gelösten Stoffes frei und chemisch mit den Molekeln des Lösungsmittels nicht verbunden sind. Wenn dies der Fall ist, so müssen einige Eigenschaften des gelösten Stoffes unverändert bleiben, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Im Folgenden wollen wir annehmen, dass die oben definierte Grösse $\mathfrak{h}$ und die Grösse c_v für eine gelöste Substanz in allen Lösungsmitteln denselben Wert haben. Wenn diese — im hohen Grade wahrscheinliche — Annahme sich als nicht vollständig richtig erweisen sollte, so sind die weiter unten entwickelten Gleichungen nur als Annäherungen an die Wahrheit aufzufassen. Andererseits kann man hoffen, dass ihre Anwendbarkeit uns Aufschlüsse über die Natur der Lösungen zu geben vermag.

Osmotischer Druck. — Die einfachste Erscheinung einer homogenen Lösung ist das Vorhandensein eines osmotischen Druckes, welcher in folgender Weise definiert werden mag. Die Änderung der freien Energie, wenn zu einer Lösung, die eine Grammmolekel Gelöstes enthält, eine unendlich kleine Menge Lösungsmittel hinzugefügt wird, ist gleich der Summe der Änderungen der freien Energien der beiden Komponenten des Systems. Wenn $\frac{dc_v}{dv} = 0$ ist, und $\frac{d\mathfrak{H}}{dv}$ gleich der Volumkorrektion ist (welche nach Nernst[1]) bei der Berechnung des osmotischen Druckes bloss bezüglich jeder einzelnen Molekülgattung in Betracht kommt), so folgt aus Gleichung (5):

$$dA = \frac{RT}{v_1 - b_1}\, dv_1 - dU_1 + \frac{nRT}{v_2 - b_2}\, dv_2 - dU_2,$$

worin die Indizes 1 sich auf die gelöste Substanz, die Indizes 2 auf das Lösungsmittel beziehen. dv_1, die Änderung des Molekularvolums der gelösten Substanz, ist gleichzeitig die Volumänderung des Systems, so dass $dA = p\,dv_1$ ist, wo p der osmotische Druck ist. Folglich ist:

$$p = \frac{RT}{v_1 - b_1} - \frac{dU}{dv_1} + \frac{nRT}{v_2 - b_2}\,\frac{dv_2}{dv_1}, \tag{41}$$

worin $\frac{dU}{dv_1}$ die Wärmetönung beim Hinzufügen von dv_1 Lösungsmittel darstellt. Ausgenommen die Fälle, wo die Konzentration so gross ist,

[1]) Theoretische Chemie 1898, Seite 242.

dass das Molekularvolum des Gelösten nicht allzu verschieden vom Molekularvolum des Lösungsmittels ist, kann man $\frac{dv_2}{dv_1}$ vernachlässigen, so dass die Gleichung für den osmotischen Druck folgende Gestalt annimmt:

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{d\mathfrak{U}}{dv}. \tag{42}$$

Mit dem Unterschied, dass hier $\frac{d\mathfrak{U}}{dv}$ die Verdünnungswärme an Stelle der Wärmetönung bei freier Ausdehnung darstellt, ist die Gleichung (42) identisch mit der für Gase erhaltenen Gleichung. Ein Vergleich dieser Formel mit dem Versuch auf Grund der zur Verfügung stehenden Daten ist nicht möglich, da meines Wissens Verdünnungswärmen bisher nur für Elektrolyte bestimmt worden sind; für diese kompliziert sich aber die Sachlage durch Hinzutreten der Dissociationswärme. Soeben finde ich ein Referat[1]) über eine kürzlich erschienene Abhandlung von Kistiakowsky[2]), in welcher er zeigt die Gefrierpunktserniedrigung — welche proportional dem osmotischen Druck ist, in konzentrierten Lösungen gleich der Erniedrigung für eine ideale Lösung ist plus ein Glied, welches proportional der Verdünnungswärme ist. Dieses Resultat würde aus Gleichung (42) folgen. Kistiakowsky zeigt, dass zwischen den derart berechneten und den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen eine vorzügliche Übereinstimmung herrscht. Es scheint indes fraglich, ob die Anwendung der Formel auf Elektrolyte — unter Vernachlässigung der Dissociationswärme — berechtigt ist. Leider steht mir die Originalabhandlung nicht zur Verfügung.

Die osmotische Arbeit, welche beim Übergang einer g-Molekel des Gelösten von einer Konzentration zu einer anderen erhalten werden kann, wird durch direkte Anwendung der Gleichung (6) oder durch Integration von $p\,dv$ gefunden, wenn p als Funktion von v mittels der Gleichung (42) ausgedrückt wird. Dann ist:

$$A = RT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + U. \tag{43}$$

Die Grösse b kann für alle Lösungen mit Ausnahme der sehr konzentrierten vernachlässigt werden:

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} + U. \tag{43a}$$

Kürzlich hat Cady[3]) durch Versuche gezeigt, dass in einer gal-

---

[1]) Chem. Centralblatt 1899, I, 89.

[2]) Journal der russ. physik.-chem. Ges. **30**, 576.

[3]) Journ. of phys. Chem. **2**, 551 (1898).

vanischen Zelle, in der das gesamte Ergebnis des Stromes in der Überführung einer gewissen Menge Metall aus einem Amalgam von einer Konzentration in ein Amalgam von einer anderen Konzentration besteht,

$$\pi = \frac{RT}{ne_0} \ln \frac{v_2}{v_1} + q \quad \text{ist.}$$

Hier bedeutet π die elektromotorische Kraft, v_1 und v_2 die Molekularvolumina des Metalls in beiden Amalgamen und q die Wärmetönung des Vorganges in elektrischen Einheiten. Daraus folgt:

$$ne_0 \pi = RT \ln \frac{v_2}{v_1} + U.$$

Nun ist $ne_0 \pi$ die elektrische Arbeit per g-Molekel, also gleich der Änderung der freien Energie, da die Zelle reversibel arbeitet. Folglich ist $A = \pi \varepsilon_0 n$, oder identisch mit $(43a)$:

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} + U. \tag{27}$$

Wenn wir alle möglichen Konzentrationen in Betracht ziehen, so dass wir von Lösungen, in denen die eine Komponente prävaliert, bis zu Lösungen, in denen die andere Komponente in grossem Überschuss vorhanden ist, gelangen (z. B. wenn wir zu einer bestimmten Menge Alkohol successive Wasser zufügen), dann wird die Gestalt der Kurve für den osmotischen Druck sehr kompliziert. Es muss dann die Gleichung (41) angewandt werden; $\frac{dv_2}{dv_1}$ und $\frac{d\mathfrak{U}}{dv_1}$ werden komplizierte Funktionen von v_1. Der Ausdruck $\frac{d\mathfrak{U}}{dv_1}$ kann als Summe zweier Grössen aufgefasst worden, von denen die eine der Anziehung ungleichartiger, die andere der Anziehung gleichartiger Molekeln entspricht. Wir wissen nicht, in welcher Weise sich die erste ändert. Bezüglich der letzteren kann indes — durch Überlegungen, die ganz ähnlich den sind, welche van der Waals für Aufstellung der Glieder $\frac{a}{v^2}$ führten — gezeigt werden, dass sie umgekehrt proportional dem Quadrat des Volums oder gleich $\frac{a_1 + a_2}{v^2}$ ist. Wir ersehen daraus, dass die Gleichung (41) mindesten dritten Grades bezüglich v ist. Bredig[1]) und Noyes[2]) haben auf Grund kinetischer Überlegungen allgemeine Formeln für den osmotischen Druck vorgeschlagen. Beide Gleichungen sind dritten Grades bezüglich v. Die Kurve des osmotischen Druckes, wie

[1]) Diese Zeitschr. 4, 444 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. 5, 53 (1890).

sie durch Gleichung (41) dargestellt wird, giebt mithin nicht notwendig nur einen Wert für den osmotischen Druck: es kann mehr als ein Volum existieren, welche alle demselben osmotischen Druck entsprechen. Dies ist eine weitere Analogie zwischen Lösungen und Gasen. In der That sind eine Reihe von Fällen bekannt, in denen der osmotische Druck den gleichen Wert bei zwei verschiedenen Konzentrationen hat, nämlich die Fälle, wo zwei Flüssigkeiten in einander begrenzt löslich sind und daher zwei Phasen im Gleichgewicht miteinander bilden können. Es ist klar, dass zur Erhaltung des Gleichgewichtes die Gleichheit des osmotischen Druckes nicht bloss einer, sondern jeder einzelnen Komponente in den beiden Phasen erforderlich ist. Bei der Auflösung fester Körper in Flüssigkeiten sind bisher derartige Erscheinungen nicht beobachtet worden, es scheint indes nicht unmöglich, dass so etwas auftreten kann. Es müsste dann ein fester Stoff zwei verschiedene Löslichkeiten in einem Lösungsmittel bei einer und derselben Temperatur haben, entsprechend zwei verschiedenen Konzentrationen, für die der osmotische Druck gleich dem Lösungsdruck wäre.

Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Die Gleichgewichtsgleichung für den Fall, dass ein Stoff sich zwischen zwei Lösungsmitteln verteilt, kann direkt aus Gleichung (11a) unter Berücksichtigung der Vereinfachungen Seite 389 gefunden werden.

$$PV = RT \ln \frac{r_2 (v_2 - b)}{r_1 (v_1 - b)} + U, \tag{44}$$

in allen derartigen Fällen ist PV vollständig zu vernachlässigen:

$$RT \ln \frac{r_2 (v_2 - b)}{r_1 (v_1 - b)} + U = 0. \tag{45}$$

Hier bedeuten v_2 und v_1 die Molekularvolumina des gelösten Stoffes in den beiden Lösungsmitteln; b die Volumkorrektion für die gelösten Molekeln; r_1 die Volumkorrektion für das erste und r_2 für das zweite Lösungsmittel. U ist die Wärmetönung beim Übertritt einer Grammmolekel des gelösten Stoffes aus dem einen Lösungsmittel in das andere. Sie ist gleich dem Unterschiede der Lösungswärmen des gelösten Stoffes in den beiden Mitteln. In allen gewöhnlichen Lösungen ist b zu vernachlässigen:

$$RT \ln \frac{r_2 v_2}{r_1 v_1} + U = 0. \tag{46}$$

Da dies die allgemeine Gleichung für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln ist, so muss sie auch auf den Spezialfall anwendbar sein, wo die gesättigten Lösungen mit dem festen Stoff im Gleichgewicht sind. Wenn wir mit s_1 und s_2 die Löslichkeiten in Gramm-

molekeln des gelösten Stoffes in einem Liter jedes der beiden Lösungsmittel bezeichnen, dann ist $s_1 = \frac{1}{v_1}$ und $s_2 = \frac{1}{v_2}$, so dass die Gleichung (44) folgende Gestalt annimmt:

$$RT \ln \frac{r_2 s_1}{r_1 s_2} + U = 0. \tag{47}$$

Bezeichnen wir mit U' die Lösungswärme des gelösten Stoffes im ersten mit U'' im zweiten Lösungsmittel, dann ist:

$$RT \ln \frac{r_2 s_1}{r_1 s_2} + U' - U'' = 0,$$

oder:

$$RT \ln \frac{s_1}{r_1} + U' = RT \ln \frac{s_2}{r_2} + U''. \tag{48}$$

Diese Gleichung giebt die Möglichkeit der Löslichkeit eines Stoffes in irgend einem Lösungsmittel zu berechnen, wenn erstens die Löslichkeit in einem Mittel und zweitens die Lösungswärmen in beiden Mitteln, resp. deren Differenz und endlich das Verhältnis der Volumkorrektionen für beide Lösungsmittel bekannt sind.

Die Lösungswärme kann aus der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur mit Hilfe der wohlbekannten Gleichung:

$$\frac{d \ln s}{dT} = \frac{U}{RT^2}, \tag{49}$$

gefunden werden. Diese Gleichung kann unmittelbar durch Anwendung der Gleichung (20) erhalten werden, da alle Bedingungen, welche für die Gültigkeit von (20) erforderlich sind, in diesem Fall erfüllt sind, und da das Molekularvolum des festen Stoffes v_0 als konstant angesehen werden kann:

$$K = v_0 s; \qquad \ln K = \ln v_0 + \ln s; \qquad d \ln K = d \ln s.$$

Vereinigen wir die Gleichungen (48) und (49) so erhalten wir:

$$RT \ln \frac{s_1}{r_1} + RT^2 \frac{d \ln s_1}{dT} = RT \ln \frac{s_2}{r_2} + RT^2 \frac{d \ln s_2}{dT},$$

oder:

$$\ln \frac{s_1}{s_2} + T \frac{d \ln \frac{s_1}{s_2}}{dT} - \ln \frac{r_1}{r_2} = 0. \tag{50}$$

Wenn also die Werte von r für die verschiedenen Lösungsmittel bekannt sind, wenn wir ferner die Löslichkeit eines Stoffes in zwei Lösungsmitteln und den Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit für das eine Lösungsmittel kennen, so können wir den entsprechenden Koëffizienten für das andere Lösungsmittel berechnen. Ich hoffe, in nächster Zeit diese Formeln experimentell bestätigen zu können und die Werte

von r für eine Reihe von gebräuchlichen Lösungsmitteln zu bestimmen. Es wird interessant sein, die Werte von r mit denen von $v - b$, wie sie sich aus Gleichung (33) berechnen, zu vergleichen.

IV. Polymolekulare Systeme.

In Übereinstimmung mit den Überlegungen auf Seite 389 kann die allgemeine Gleichgewichtsgleichung (11a) in folgender Gestalt gebracht werden:

$$PV = RT \ln \frac{[r(v_2 - b_2)]^{n_2}[r(v'_2 - b'_2)]^{n'_2} \ldots}{[r(v_1 - b_1)]^{n_1} \ldots} - T \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT + hT + U,$$

worin h die Summe aller $\mathfrak{h}$-Glieder bedeutet und $(C_{v_1} - C_{v_2})$ sowohl wie h für alle Lösungsmittel denselben Wert haben. Wenn die Gesamtänderung in der Molekelzahl n ist, so tritt die Grösse r in der n-ten Potenz auf. Es ist also:

$$PV = RT \ln r^n \frac{(v_2 - b_2)^{n_2}(v_2' - b_2')^{n_2'} \ldots}{(v_1 - b_1)^{n_1} \ldots} - T \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT + hT + U. \quad (51)$$

Nur im Fall eines Gleichgewichtes zwischen Gasen hat PV einen beträchtlichen Wert, in den übrigen Fällen kann PV vernachlässigt werden. Bezeichnen wir mit k das Gleichgewichtsverhältnis mit samt den Korrektionen b_1, b_2 etc., und bezeichnen wir den Ausdruck:

$$h - \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v_1} - C_{v_2}}{T} dT$$

mit dem Buchstaben f, so haben wir:

$$(RT \ln r^n k) + U + fT = 0, \quad (52)$$

oder:

$$(RT \ln k) = -RT \ln r^n - U - fT. \quad (52\text{a})$$

Wir sind jetzt in der Lage, die Frage nach der Beeinflussung eines Gleichgewichts durch die Natur des Lösungsmittels zu beantworten. Schreiben wir für Gleichgewichte in zwei verschiedenen Lösungsmitteln zwei Gleichungen von der Gestalt (52a):

$$(RT \ln k') = -RT \ln r'^n - U' - fT,$$
$$(RT \ln k'') = -RT \ln r''^n - U'' - fT,$$

und subtrahieren, so erhalten wir, da nach der auf S. 390 gemachten Annahme f für beide Lösungsmittel denselben Wert hat:

$$\ln \frac{k'}{k''} = -n \ln \frac{r'}{r''} - \left(\frac{U' - U''}{RT}\right), \quad (53)$$

und finden dergestalt, dass das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten von den Werten r und von den Reaktionswärmen in beiden Lösungsmitteln abhängt. Für gewöhnlich, wenn das Lösungsmittel an der Reaktion nicht teil nimmt, können die Werte $(v_1 - b_1)$ etc., durch v_1 etc.

ersetzt werden, und k — die korrigierte Gleichgewichtskonstante — kann dann durch K — die gewöhnliche Gleichgewichtskonstante — ersetzt werden. Haben wir es mit Reaktionen zu thun, bei denen die anfängliche und schliessliche Molekelzahl die gleiche ist, oder überhaupt mit Fällen, wo $n \ln \frac{r'}{r''}$ zu vernachlässigen ist, so nimmt die Gleichung folgende Gestalt an:

$$\ln K' - \ln K'' = \frac{U'' - U'}{RT}. \qquad (54)$$

In derartigen Fällen ist der Unterschied der Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten in zwei verschiedenen Lösungsmitteln bei einer gegebenen Temperatur gleich dem Unterschied der Reaktionswärmen dividiert durch die Gaskonstante und die absolute Temperatur. Mir ist kein Fall bekannt, wo genügend Versuchsdaten vorlägen, um die Gleichung (54) zu prüfen.

V. Anwendung auf Elektrochemie.

Da die elektrische Arbeit einer umkehrbaren Kette gleich der Änderung der freien Energie des Vorgangs ist, welcher in der Kette stattfindet, so ist in vielen Fällen die Berechnung der E. K. mit Hilfe der Gleichung (6) möglich.

Die allgemeine Formel für die E. K. einer Konzentrationskette ist bereits S. 392 gegeben.

Wir wollen zunächst eine einzelne Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Elektrolyten, welcher Ionen dieses Metalls enthält, betrachten. Ist $\mathfrak{A}_1$ die freie Energie einer g-Molekel Metall und $\mathfrak{A}_2$ die einer g-Molekel seiner Ionen, dann ist die elektrische Arbeit bei der elektrolytischen Auflösung einer g-Molekel:

$$A = \mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2.$$

Nun haben wir aus Gleichung (5) mit den Korrektionen von S. 389 für $\mathfrak{A}_2$:

$$\mathfrak{A}_2 = -RT \ln r (v_2 - b_2) - T \int_{T_0}^{T} \frac{c_{v_2}}{T} dT + \mathfrak{h}_2 T + \mathfrak{U}_2,$$

worin r die Korrektion für das spezielle Lösungsmittel ist, in welchem die Ionen gelöst sind, während b_2 die Korrektion für die Ionen selbst ist, welche Grösse stets vernachlässigt werden kann. c_{v_2} und $\mathfrak{h}_2$ sind unabhängig von der speziellen Natur des Lösungsmittels. $\mathfrak{U}_2$ ist die innere Energie der Ionen. Bezeichnen wir mit $\mathfrak{U}_1$ die innere Energie in der Elektrode und mit U die Änderung der inneren Energie bei der elektrolytischen Lösung, so ist $U = \mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2$, und $-\mathfrak{U}_2$ kann durch $U + \mathfrak{U}_1$ ersetzt werden. Da aber $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{U}_1$, c_{v_2}, $\mathfrak{h}_2$ bei konstanter Temperatur Konstanten sind, so ist:

$$A = C + (RT \ln r v_2) + U,$$

wo alle oben erwähnten konstanten Glieder in die Konstante C zusammengefasst sind. Ersetzen wir v_2 durch $\frac{RT}{p}$, wo p der osmotische Druck der Ionen ist, so können wir schreiben:

$$A = C + (RT \ln RT) - RT \ln \frac{p}{r} + U = c - RT \ln \frac{p}{r} + U.$$

Schreiben wir bequemer für $c = RT \ln P$, so ist:

$$A = -RT \ln \frac{1}{r} \frac{p}{P} + U.$$

Da aber $A = \nu e_0 \pi$ ist, worin ν die Valenz der Ionen, e_0 die von einer g-Molekel eines einwertigen Ions transportierte Elektrizitätsmenge und π die elektromotorische Kraft bedeuten, so ist:

$$\pi = -\frac{RT}{\nu e_0} \ln \frac{1}{r} \frac{p}{P} + \frac{U}{\nu e_0}. \tag{55}$$

In dieser Formel unterscheidet sich P von dem Nernstschen elektrolytischen Lösungsdruck dadurch, dass es bei konstanter Temperatur unabhängig von der speziellen Natur des Lösungsmittels der Ionen einen und denselben Wert hat, während der Wert des Nernstschen Lösungsdruckes nur für wässerige Lösungen Gültigkeit hat. Die Grösse r stellt die spezifische Volumkorrektion des Lösungsmittels dar.

Ein interessanter Fall von Ketten liegt vor, wenn zwei identische Elektroden in Berührung stehen mit Lösungen des Elektrodenions in zwei verschiedenen Lösungsmitteln. Z. B. Zink — Zinksulfat in Wasser — Zinksulfat in Alkohol-Zink. Wenn ein Strom durch die Zelle fliesst, so besteht die gesamte Änderung im Transport von Zinksulfat aus dem einen Lösungsmittel in das andere. Die Änderung der freien Energie in einer derartigen Zelle kann aus Gleichung (6), modifiziert nach Art von Gleichung (46) gefunden werden:

$$A = RT \ln \frac{r_2{}^2 v_2 v_2'}{r_1{}^2 v_1 v_1'} + U. \tag{56}$$

Hier bedeuten v_1 und v_2' die Molekularvolumina des positiven, resp. negativen Ions im ersten Lösungsmittel, v_2 und v_2' die gleichen Grössen im zweiten Medium. Nun ist $v_1' = g v_1$ und ebenso $v_2' = g v_2$, wo g eine ganze Zahl oder ein einfacher Bruch ist. Folglich ist:

$$A = RT \ln \frac{r_2{}^2 v_2{}^2}{r_1{}^2 v_1{}^2} + U = 2RT \ln \frac{r_2 v_2}{r_1 v_1} + U. \tag{57}$$

Wenn m die Anzahl der g-Molekeln bedeutet, welche durch die Elektrizitätsmenge νe_0 von dem einen Lösungsmittel in das andere transportiert wird, so ist:



$$\nu e_0 \pi = 2 m R T \ln \frac{r_2 v_2}{r_1 v_1} + m U.$$

Setzen wir $m U = q$, dann ist:

$$\pi = \frac{2m}{\nu e_0} R T \ln \frac{r_2 v_2}{r_1 v_1} + \frac{q}{\nu e_0}. \tag{58}$$

Nach der Helmholtzschen Gleichung ist:

$$\pi = \frac{d\pi}{dT} T + \frac{q}{\nu e_0}. \tag{59}$$

Aus dem Vergleich von (58) und (59) folgt, dass:

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{2m}{\nu e_0} R \ln \frac{r_2 v_2}{r_1 v_1}. \tag{60}$$

Ich bin mit einer Untersuchung derartiger Fällen beschäftigt und hoffe, diese Gleichung auf folgende Weise bestätigen zu können. Werden zwei Lösungsmittel gewählt für die der Wert von $\ln \frac{r_2}{r_1}$ vernachlässigt werden kann, nämlich Wasser und Mischungen von Wasser und Alkohol, dann muss — wenn v_2 gleich v_1 gemacht wird, $\frac{d\pi}{dT}$ gleich 0 sein. Leider ist der Dissociationsgrad der Salze, welche für unseren Zweck verwendbar sind, bisher in Alkoholwassermengen nicht bestimmt worden. Wenn die beiden Lösungen, die gleiche Gesamtkonzentration der gelösten Salze haben, dann wird die Konzentration der Ionen in der wässerigalkoholischen Lösung wegen der grösseren Dissociationskraft des Wassers kleiner sein, als in der wässerigen Lösung. Wir müssen deshalb in den weiter unten aufgezählten Kombinationen einen kleinen Temperaturkoëffizienten erwarten, und zwar muss dieser Temperaturkoëffizient negativ sein, da die Elektrode, welche mit der wässerigen Lösung in Berührung ist, stets negativ ist, wie experimentell gefunden wurde.

Die folgende Tabelle auf Seite 399 giebt die Resultate, welche für nachfolgende Kombination gefunden wurden.

Um die Dissociation in den obigen Fällen zu bestimmen, wurden Leitfähigkeitsversuche gemacht. Ich fand, dass es beim Zink und Kadmium nicht möglich ist, die Dissociation aus Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Es traten Störungen auf, die in einer späteren Veröffentlichung näher besprochen werden sollen. Indes fand ich beim Kadmiumsulfat, dass die Dissociation in Wasser mindestens fünf oder sechsmal so gross ist, als in 50 % Methylalkohol. In den ersten drei Fällen



1. **Zink** — $^1/_{10}$-norm. Zinksulfat in Wasser und in 50% Äthylalkohol.
2. **Zink** — $^1/_{10}$-norm. Zinksulfat in Wasser und in 50% Methylalkohol.
3. **Kadmium** — $^1/_{10}$-norm. Kadmiumsulfat in Wasser und in 60% Äthylalkohol.
4. **Thallium** — $^1/_{100}$-norm. Thalliumsulfat in Wasser und in 27% Äthylalkohol.
5. **Thallium** — $^1/_{100}$-norm. Thalliumsulfat in Wasser und in 40% Methylalkohol.

	Temp.	π	$\frac{d\pi}{dT}$
1.	30	0·043	— 0·00013
	0	0·047	
2.	23	0·0475	— 0·00012
	0	0·0480	
3.	28	0·046	— 0·00011
	0	0·049	
4 A.	23	0·0212	— 0·00000
	0	0·212	
B.	24	0·0216	— 0·00001
	0	0·0218	
C.	30	0·0242	— 0·00001
	0	0·0246	
5.	24	0·0380	0·00000
	10	0·0380	

ist folglich der Wert von $\frac{v_2}{v_1}$ unzweifelhaft gross genug, um die gefundenen Werte von $\frac{d\pi}{dT}$ zu erklären.

Andererseits konnte der Dissociationsgrad von Thalliumsulfat aus den Leitfähigkeitszahlen ermittelt werden. In verdünnten Lösungen ist die Dissociation in Wasser und 50% Methylalkohol praktisch die gleiche. Dies ist in vollständiger Übereinstimmung mit den Resultaten von (5), wo der Temperaturkoëffizient = 0 ist. In dem Fall (5), — dem einzigen, wo alle Daten bestimmbar sind — ist also die Gleichung (60) genau bestätigt. Ich hoffe, in nächster Zeit ein vollständiges Versuchsmaterial über diesen Gegenstand veröffentlichen zu können.

An dieser Stelle möchte ich meinen tiefgefühlten Dank Herrn Professor Theodor W. Richards für seine Förderung und freundschaftliche Kritisierung dieser Arbeit aussprechen.

Zusammenfassung.

I (a) Es wird eine allgemeine Gleichung für die Änderung der freien Energie entwickelt.

(b) Aus dieser Gleichung wird ein allgemeiner Ausdruck für das physiko-chemische Gleichgewicht in homogenen oder heterogenen Systemen abgeleitet. Dieser Ausdruck umfasst als Spezialfälle: das Gesetz der Massenwirkungsisotherme und das Gesetz der Konstanz der Verteilungskoëffizienten zwischen verschiedenen Phasen.



(c) Für die Änderung eines Gleichgewichtes mit der Temperatur wird eine Formel abgeleitet, von welcher die van't Hoff'sche Gleichung ein Spezialfall ist.

II (a) Die Anwendung der allgemeinen Gleichung auf Gase ergiebt eine Zustandsgleichung, welche unter Zuhilfenahme zweier bekannter empirischer Gesetze sich als identisch mit der van der Waalsschen Gleichung erweist.

(b) Diese Zustandsgleichung wird detailliert auf Flüssigkeiten angewandt, wobei spezielle Fälle diskutiert werden.

(c) Es wird eine vollständigere Gleichung vorgeschlagen, welche der Änderung der spezifischen Wärme mit dem Volum Rechnung trägt.

(d) Aus der allgemeinen Gleichung wird eine Formel für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und ihrem Dampf abgeleitet. Aus dieser Formel werden Verdampfungswärmen berechnet.

(e) Diese Formel lässt sich nicht auf die Fälle anwenden, wo die spezifische Wärme bei konstantem Volum für Flüssigkeit und Dampf verschieden ist. Es wird eine Methode für Berechnung dieser spezifischen Wärme angegeben.

(f) Diese Formel stimmt vorzüglich für Quecksilber.

(g) Es wird die Dampfdruckkurve besprochen.

III (a) Die Anwendung der allgemeinen Gleichung auf Lösungen führt zu einfachen Ausdrücken für den osmotischen Druck und die osmotische Arbeit in konzentrierten Lösungen.

(b) Es werden Gleichungen aufgestellt für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und für die Beziehung zwischen den Löslichkeitskurven eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln.

IV. Es wird der Einfluss der Natur des Lösungmittels auf das homogene Gleichgewicht bestimmt und in Formeln ausgedrückt.

V. (a) Die allgemeine Gleichung der freien Energie wird auf elektrochemische Probleme angewandt. Für die Einzelpotentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Elektrolyten wird eine Gleichung vorgeschlagen, welche eine Vervollständigung der Nernstschen Formel darstellt.

(b) Es werden galvanische Zellen mit zwei verschiedenen Lösungsmitteln besprochen.

Chemical Laboratory of Harward College, Cambridge, Mass. U. S. A.,
Juny 1899.

Referate.

68. Über die Koagulation kolloidaler Lösungen von J. Stark (Wied. Ann. **68**, 618—619. 1899). Verf. dehnt seine Theorie der Klärung von Suspensionen durch Zusatz eines Elektrolyten (**30**, 719) auf diejenigen kolloidalen Lösungen aus, die als sehr feine Suspensionen anzusehen sind. An den aus Gold-, Silber-, Arsentrisulfidlösungen durch Zusatz von Zinkchloridlösung ausgefällten Flocken liessen sich leicht die Bläschen abgeschiedener Luft nachweisen, die nach der Anschauung des Verf. bei dem Vorgang der „Pseudofällung" die Hauptrolle spielen

Wiedeburg.

---

69. Die geringste Dicke von Flüssigkeitshäutchen von K. T. Fischer (Wied. Ann. **68**, 414—440. 1899). Es wurde die Ausbreitung kleiner Tröpfchen von Rüböl, Olivenöl, einer Glycerinwasserlösung und verdünnter Schwefelsäure auf sehr reinen Quecksilberoberflächen beobachtet in ganz ähnlicher Weise, wie das seinerzeit von Sohncke (**6**, 90) für Ausbreitung von Öl auf Wasser geschehen ist. Aus diesen Substanzen können sich gleichmässige, zusammenhängende Häutchen bilden, deren Dicke sicher kleiner als 5 $\mu\mu$, wahrscheinlich z. B. bei Schwefelsäure kleiner als 1 $\mu\mu$ ist. Auf Grund seiner Beobachtungen sucht Verf. die von verschiedenen Seiten im Fall der Ausbreitung auf Wasser beobachteten Erscheinungen zu erklären. *Wiedeburg.*

---

70. Thermometrische Korrektionen von F. Grützmacher (Wied. Ann. **68**, 768—775. 1899). Einige Bemerkungen über die Grundsätze, nach denen von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Abt. II, die eingereichten Thermometer geprüft und mit Korrektionsangaben versehen werden. Um statt der früher üblichen Reduktion auf das Luftthermometer die jetzt zwischen 0 und 100° angewandte Reduktion auf die internationale Wasserstoffskala einzuführen, sind Korrektionen nötig, die höchstens den Betrag von 0·011° erreichen.

Wiedeburg.

---

71. Nachtrag zu meiner Arbeit über „Polarisierte Fluorescenz" von G. C. Schmidt (Wied. Ann. **68**, 779—782. 1899). Das Ergebnis der früheren Versuche (**24**, 184), dass nicht bei allen doppelbrechenden fluorescierenden Krystallen das Fluorescenzlicht polarisiert ist, wird durch neuere Beobachtungen an Uranylsalzen bestätigt; gleiches gilt für Flüssigkeiten, die durch elektrische Kraft doppelbrechend gemacht sind. Die frühere Angabe, dass Glas unter starkem Druck polarisierte Fluorescenz zeigt, beruht auf einem Irrtum, der durch Trübewerden des damals bei hoher Temperatur benutzten Saphiringlases hervorgerufen wurde. *Wiedeburg.*

---

72. Über das elektrolytische Verhalten des Platin- und Zinnchlorids von W. Dittenberger und R. Dietz (Wied. Ann. 68, 853—859. 1899). Die von F. Kohlrausch (28, 372) ausgesprochene Vermutung, dass Platintetrachlorid in Lösung als H_2PtCl_4O mit den Ionen H_2 und $PtCl_4O$ vorhanden sei, ist inzwischen durch die Überführungsversuche von Hittorf und Salkowski (28, 546) bestätigt worden. Die Verf. teilen hier ihrerseits Messungen der Überführung mit, aus denen eine Abnahme der Überführungszahl des Anions von 0·137 bis 0·075 bei steigender Verdünnung sich ergiebt. Mit der bei Belichtung der Lösung eintretenden Zunahme ihrer Leitfähigkeit ist keine merkbare Änderung der Überführungszahl verbunden. Da deren Werte nahe übereinstimmen mit den bei etwa gleich konzentrierten Lösungen von Platinchlorwasserstoffsäure gefundenen, so hat man wohl mit J. Wagner (28, 69) einen allmählichen Übergang des Platinchlorids in Platinchlorwasserstoffsäure und eine chlorärmere Verbindung, etwa nach der Formel:

$$2\,H_2PtCl_4O = H_2PtCl_6 + PtCl_2O + H_2O$$

anzunehmen.

Versuche mit Zinnchlorid zeigten, dass auch hier die (unregelmässige) Ausscheidung des Metalls an der Kathode wesentlich durch sekundäre Prozesse bedingt ist. Wurde die Überführung unter der unwahrscheinlichen Annahme eines Zerfalls in die Ionen Sn und Cl_4 berechnet, so ergab sich die Überführungszahl des Kations sehr klein, entsprechend die des Anions mindestens $= 0{\cdot}9$. *Wiedeburg.*

---

73. Über die Anwendung der Dämpfung durch Induktionsströme zur Bestimmung der Leitfähigkeiten von Legierungen von R. H. Weber (Wied. Ann. 68, 705—728. 1899). Bei der relativen Bewegung eines Magnets und einer Metallmasse gegen einander werden in letzterer Induktionsströme erzeugt, die, wenn die Bewegung in Form von Schwingungen erfolgt, auf deren Dämpfung von wesentlichem Einfluss sind. Da diese Induktionsströme der Leitfähigkeit des Metalls proportional sind, so liefert ein Vergleich der die Dämpfung messenden logarithmischen Dekremente der Schwingungen — nach Abrechnung des von mechanischen Kräften herrührenden Dekrements — das Verhältnis der Leitfähigkeiten verschiedener Metallmassen. Nach diesem Prinzip hat Verf. die Leitfähigkeiten von Kupferzinklegierungen und Zinnamalgamen in relativem Mass bestimmt. Die Legierungen, deren Zusammensetzung elektroanalytisch bestimmt wurde, sowie die zinnreicheren festen Amalgame wurden in Form kleiner Cylinder von 1 cm Durchmesser und 4 cm Länge hergestellt, die unter der Direktionskraft einer Bifilaraufhängung im Felde eines Elektromagnets Schwingungen vollführten. Die umgekehrte Anordnung wurde bei den zinnärmeren flüssigen Amalgamen benutzt: sie erhielten die Gestalt flacher Scheiben in einer Glasschale, oberhalb und unterhalb deren zwei miteinander fest verbundene Hufeisenmagnete um eine vertikale Axe schwangen. Insgesamt ergaben sich so bei Zimmertemperatur für den spezifischen Widerstand w folgende Resultate:

Cu-Zn-Legierungen		*Sn*-Amalgame	
% *Cu*	w	% *Sn*	w
100	1	0	1
88·67	2·203	1·399	0·880
78·53	2·794	4·883	0·813
66·53	3·111	9·461	0·710

Cu-Zn-Legierungen		*Sn*-Amalgame	
% *Cu*	*w*	% *Sn*	*w*
51·50	2·341	16·805	0·581
50·85	2·098	24·057	0·479
41·97	3·178	37·141	0·350
25·95	4·017	49·873	0·2849
9·74	3·476	71·987	0·2299
7·21	3·430	82·560	0·1949
0	2·961	100	0·1228

Danach steigt bei den Legierungen (vgl. dazu Haas **15**, 513) der Widerstand sowohl von der Seite des reinen *Cu* wie von der des reinen *Zn* an, und zwar von ersterer stärker als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre, um beiderseits nach Erreichung eines Maximums wieder abzufallen; bei etwas mehr als 50 % *Cu* müssen diese beiden Teilkurven sich schneiden oder durch ein scharfes Minimum ineinander übergehen, entsprechend der Theorie von Liebenow (**26**, 757), der die Existenz einer Verbindung *CuZn* annimmt.

Auch die Kurve der zwischen 7 und 9 schwankenden spezifischen Gewichte scheint in dieser Gegend einen Knick zu besitzen. Schon durch ihr Aussehen, wie auch durch ihre mechanischen Eigenschaften unterscheiden sich die Legierungen mit mehr und mit weniger als 50 % *Cu* voneinander.

Bei den Zinnamalgamen fällt der Widerstand vom reinen Zinn an beständig, ist stets geringer als der Mischungsregel entspricht. Ähnliche Verhältnisse ergab eine Untersuchung der Amalgame oberhalb der Schmelztemperatur des reinen *Sn*, bei 275°, wobei diese in U-förmige Kapillaren gefüllt und ihr Widerstand durch Vergleich von Potentialdifferenzen im selben Stromkreis bestimmt wurde.

Systematische Durchführung derartiger Untersuchungen bei anderen Metallgemischen dürfte sich sehr empfehlen. Auch durch Beobachtung der Ablenkung im magnetischen Feld eines Drehstromes lässt sich, wie einige Versuche zeigten, das Widerstandsverhältnis von Leitern bestimmen. *Wiedeburg.*

---

74. Über eine radioaktive Substanz von E. de Haën (Wied. Ann. **68**, 902. 1899). **Einiges über das Verhalten des radioaktiven Baryts und über Polonium** von F. Giesel (ebda. **69**, 91—94. 1899). Die Verarbeitung bedeutender Mengen Uranerz ergab Substanzen, die in besonders hohem Grade die vom Ehepaar Curie dem „Radium" zugeschriebenen Eigenschaften besitzen, und zwar wurden zwei etwas verschiedene Präparate dargestellt: Präparat *A* bringt durch undurchsichtige Stoffe hindurch den Baryumplatincyanürschirm zum Fluorescieren, wirkt photographisch, macht die Luft leitend für Elektrizität, leuchtet ausserdem auch selbst ziemlich stark. Bei *B* ist das Selbstleuchten erheblich schwächer, dagegen die Fluorescenzerregung stärker. Insbesondere *A* ist vor der Luftfeuchtigkeit gut zu schützen, da es sonst aufhört selbst zu leuchten.

Giesel hat aus Uranerzen radioaktive, also nach der Calieschen Annahme Radium enthaltende Barytsalze dargestellt, die, frisch krystallisiert, zunächst nur geringe, dann aber allmählich bis zu einem Maximum ansteigende Aktivität zeigen. Die konzentrierte wässerige Lösung des aktiven Baryumchlorids giebt anfangs fast dieselbe Strahlung wie das feste Salz, die dann aber abnimmt und fast vollständig verschwindet. Bei fortschreitendem Auskrystallisieren erhält man immer weniger

wirksame Präparate. Von diesen aktiven Salzen zeigt besonders das wasserfreie Bromid ein sehr kräftiges Selbstleuchten in blaugrünlichem Lichte, das bei Wasseraufnahme, ebenso bei Temperatursteigerung stark abnimmt. Die „Becquerelstrahlung" eines Präparates scheint um so geringer zu sein, je stärker sein Selbstleuchten. Das aus aktivem Baryumchlorid und Kaliumplatincyanür unter Zusatz von wenig Cyankalium dargestellte grüne Doppelsalz von Baryumplatincyanür zeigt sehr starkes Selbstleuchten, das aber allmählich abnimmt, weil durch Einwirkung der eigenen Becquerelstrahlen das grüne Salz zunächst in das weniger empfindliche gelbe und schliesslich in das braune übergeht. Trennung des eigentlich aktiven Stoffs vom Baryum ist noch nicht gelungen.

Aus den neben den radiumhaltigen Stoffen noch erlangten poloniumhaltigen Substanzen liess sich durch H_2S ein Niederschlag gewinnen, der an Wirksamkeit das beste Baryumradiumpräparat noch übertraf. Die Poloniumstrahlen werden von Metallschichten in viel stärkerem Masse absorbiert als die Radiumstrahlen. Bei einigen Poloniumpräparaten war ein allmähliches Verschwinden der Aktivität zu konstatieren. *Wiedeburg.*

---

75. Die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in der Zeit vom 1. Februar 1898 bis 31. Januar 1899 (Zeitschr. für Instr.-Kunde **19,** 206—216 und 240—256. 1899). Der vorliegende Bericht giebt ein übersichtliches Bild der umfangreichen, auf immer neuen Gebieten fruchtbringenden Thätigkeit der Reichsanstalt; über die für die physikalische Chemie besonders in Betracht kommenden Arbeiten ist und wird hier nach den ausführlichen Veröffentlichungen näher referiert. *Wiedeburg.*

---

76. Beitrag zum Studium des molekularen Drehungsvermögens gelöster Körper von H. Pottevin (Journ. de Phys. (3) **8,** 373—376. 1899). Während nach den Messungen von Pribram (**2,** 969; **3,** 140) das Drehungsvermögen wässeriger Weinsäurelösungen durch Zusatz von Alkoholen oder Fettsäuren vermindert wird, findet Verf., dass Aldehyde eine Vermehrung der Drehung bei Weinsäure, auch bei Zuckerarten, bewirken. Beispielsweise ergaben sich für eine Lösung von 7·78 g Weinsäure in 100 ccm folgende Werte für das spezifische Drehungsvermögen α_D (bei 20 bis 22°) bei Anwendung von x g Formaldehyd in 100 ccm des Lösungsmittels:

x	= 0	0·55	2·75	5·50	11·00	22·00
α_D	= 14·01	14·64	16·83	19·52	25·18	37·51°

Der Einfluss eines bestimmten Aldehydgehaltes ändert sich wenig mit steigender Weinsäurekonzentration. Für Lösungen in absolutem Alkohol statt in Wasser liegen die Verhältnisse ganz gleich. Bei Rohrzucker sind die Unterschiede geringer als bei Weinsäure. Werden zu einer Lösung von 10 g einer Zuckerart in 100 ccm 10 g Formaldehyd hinzugesetzt, so steigt das spezifische Drehungsvermögen

bei	Saccharose,	Maltose,	Laktose,	Glukose,	Lävulose
um	6·4	4·0	2·6	7·3	13·1°,

(bei letzterer wie auch bei anderen linksdrehenden Stoffen im Sinne einer Verminderung der Linksdrehung). Ähnlichen Einfluss wie Formaldehyd hat auch Äthylaldehyd auf Weinsäure und Zucker.

Verf. sieht für jetzt keine Möglichkeit einer einfachen Erklärung dieser Erscheinungen. *Wiedeburg.*

---

77. Über eine neue Form der Zustandsgleichung $f(p, v, t) = 0$ für Flüssigkeiten von E.-H. Amagat (Journ. de Phys. (3) **8**, 353—362. 1899). Im Anschluss an frühere Rechnungen (**15**, 518) leitet Verf. aus den empirischen Daten eine ziemlich verwickelte Form für die Zustandsgleichung ab, die zehn Konstanten enthält:

$$\left\{ p + \frac{v - \left(a + m(v-b) + \frac{c}{v-b}\right) T}{k . v^{2.85} - \alpha + \sqrt{(v-\beta)^2 + d^2}} \right\} v = RT.$$

Durch sie werden die Ergebnisse seiner Messungen an Kohlensäure genügend dargestellt. *Wiedeburg.*

---

78. Der Joule-Thomsonsche thermische Effekt; seine Beziehung zur charakteristischen Gleichung und einige thermodynamische Folgerungen daraus von E. F. J. Love (Phil. Mag. (5) **48**, 106—115. 1899). Es wird zunächst auf thermodynamischer Grundlage die Abkühlung Θ berechnet, die ein Gas infolge Leistung innerer Arbeit erfährt, wenn es wie bei den Versuchen von Joule und Thomson einen porösen Pfropf durchströmt. Geht man dabei von van der Waals' Zustandsgleichung aus, so ergiebt sich für die Abhängigkeit des Θ von der absoluten Temperatur T die Formel:

$$\Theta = \frac{\alpha}{T} - \beta,$$

wo α und β Konstanten, also dieselbe Formel, die kürzlich Rose-Innes (**27**, 670) zur Darstellung der Versuchsergebnisse vorgeschlagen hat. Dagegen liefert Clausius' Zustandsgleichung die Beziehung:

$$\Theta = \frac{\gamma}{T^2} - \delta,$$

durch die die Beobachtungen speziell an Kohlensäure noch besser wiedergegeben werden.

Weiter zeigt Verf., dass der thermodynamisch berechnete Wert für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen der Luft mit dem beobachteten besser übereinstimmt, wenn die innere Arbeit berücksichtigt wird, als wenn dies nicht geschieht (1·408 statt 1·400).

Schliesslich wird für einen beliebigen Körper nachgewiesen, dass er im Zustand grösster Dichte (Ausdehnungskoëffizient = 0) manche Eigenschaften mit einem vollkommenen Gas gemein hat: die latente Wärme einer isothermen Volumänderung ist Null, ebenso der Joule-Thomson-Effekt; ferner sind die verschiedenen spezifischen Wärmen einander gleich. (Diese Folgerungen lassen sich sehr einfach aus den bekannten vier thermodynamischen Relationen Maxwells ablesen.) *Wiedeburg.*

---

79. Über die thermische Leitfähigkeit von Wasser von S. R. Milner und A. P. Chattock (Phil. Mag. (5) **48**, 46—64. 1899). Die hier zur absoluten Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von Wasser benutzte Methode beruht darauf, dass durch eine horizontale Wasserschicht ein Wärmestrom bekannter Stärke geleitet wird, der oberhalb der Schicht in einem stromdurchflossenen, zickzackförmig ausgespannten Draht erzeugt und unterhalb von vorbeifliessendem Wasser aufgenommen wird. Die einer bestimmten Schichtdicke entsprechende

Temperaturdifferenz, bezw. deren Änderung bei Änderung der Dicke wird gemessen. Ohne auf die Ausführung im einzelnen einzugehen, sei hier das Resultat angegeben: es ist das thermische Leitvermögen von Wasser bei 20°:

$$k = 0{\cdot}001433 \text{ c. g. s.},$$

was gut mit den Angaben von Weber und Lees stimmt. Die Verff. stellen derartige Messungen an Lösungen in Aussicht. *Wiedeburg.*

---

80. Über die thermischen Eigenschaften von normalem Pentan Teil II von J. Rose-Innes und Sydney Young (Phil. Mag. (5) 48, 213—214. 1899). Mittels der in der Form:

$$p = \frac{RT}{v}\left\{1 + \frac{e}{v + k - gv^{-2}}\right\} - \frac{l}{v(v+k)}$$

aufgestellten Zustandsgleichung lassen sich die Beobachtungen an normalem Pentan mit genügender Übereinstimmung wiedergeben, wenn man die früher (**30**, 152) nur mit Vorbehalt benutzte Annahme, die Konstante l habe denselben Wert wie bei Isopentan, fallen lässt, dagegen die Konstanten R, l/e und g für beide Isomeren als gleich ansieht. *Wiedeburg.*

---

81. Die Konstante *a* der geradlinigen Durchmesser und die Gesetze der übereinstimmenden Zustände von E. Mathias (Journ. de Phys. (3) 8, 407—413. 1899). Ist y der Mittelwert aus den Dichten einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes bei der absoluten Temperatur T, ferner Δ der Grenzwert von y, die kritische Dichte bei der kritischen Temperatur Θ, so gilt nach dem Gesetz der geradlinigen Durchmesser der Dichtekurven (**10**, 793):

$$y - \Delta = tg\,\alpha\,(\Theta - T),$$

oder also auch:

$$\frac{y}{\Delta} - 1 = \frac{\Theta\,tg\,\alpha}{\Delta}\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right),$$

wo α der Neigungswinkel des Durchmessers.

Nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände müsste also die Konstante:

$$a = \frac{\Theta\,tg\,\alpha}{\Delta}$$

für alle Stoffe den gleichen Wert haben.

Verf. zeigt zunächst, wie man, auch ohne Δ selbst zu kennen, aus der Lage des Durchmessers a berechnen kann. Die bisher ermittelten Werte dieser Konstanten schwanken nun zwischen 0·68 (für Stickstoff) und 1·09 (für Äthylpropionat); von einer Anwendung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände auf die geradlinigen Durchmesser kann demnach keine Rede sein. Wenn also Amagat (**23**, 177) das Zusammenfallen der Isothermennetze verschiedener Stoffe benutzt, um daraus die kritischen Daten zu berechnen, so sind deren so ermittelte Werte mit Vorsicht aufzunehmen, denn dies Zusammenfallen kann nur ein angenähertes sein. Die von Amagat berechnete kritische Dichte von Äther z. B. ist jedenfalls zu klein. *Wiedeburg.*

---

82. Über Zustandsgleichungen und Energiegleichungen von O. Wiedeburg (Wied. Ann. 69, 66—82. 1899). Handelt es sich bei umkehrbaren Zustandsänderungen eines Körpers um die Wechselwirkung zweier Zustandsseiten,

zweier Energiearten, mit den Intensitäten I und I' und den Kapazitäten (Quantitätsgrössen) M und M', so bestehen neben der Energiegleichung:

$$dE = IdM + I'dM'$$

die beiden „Zustandsgleichungen":

$$cdI = dM - crdM'$$
$$c'dI' = dM' - c'rdM,$$

die die verschiedenen hier möglichen Zustandsänderungen zusammenfassend darstellen; deren Faktoren c, c', r sind für die individuelle Natur des betreffenden Körpers charakteristisch, in höherem Grade als die „Energiekoëffizienten" wie spezifische Wärme, latente Wärme u. s. w., die ihnen gegenüber abgeleitete Begriffe bedeuten.

Bei den Zustandsgleichungen ist durch die Faktoren die Reziprozitätsbedingung $\left(\frac{\partial I}{\partial M'}\right)_M = \left(\frac{\partial I'}{\partial M}\right)_{M'}$ erfüllt; diese ist zum Bestehen der Energiegleichung notwendig und hinreichend, gewissermassen nur ein anderer mathematischer Ausdruck für deren Inhalt. Einen dritten bietet folgender Satz: Sind zwei mögliche Zustandsänderungen durch die Variationen δ_1 und δ_2 der Variabeln bezeichnet, so gilt:

$$\delta_1 I \delta_2 M - \delta_2 I \delta_1 M + \delta_1 I' \delta_2 M' - \delta_2 I' \delta_1 M' = 0;$$

dies „Prinzip der virtuellen Zustandsänderungen" umfasst auch Ostwalds Prinzip der virtuellen Energien, ist der allgemeine Ausdruck für die Anwendung des Energieprinzips auf Kreisprozesse im Unendlich-Kleinen.

Ferner hat man in dem Satz, dass die beiden Differentialquotienten:

$$\left(\frac{\partial I'}{\partial M}\right)_{M'} \text{ und } \left(\frac{\partial M}{\partial I'}\right)_I \text{ entgegengesetztes,}$$

ebenso:

$$\left(\frac{\partial M'}{\partial M}\right)_{I'} \text{ und } \left(\frac{\partial M}{\partial M'}\right)_I \text{ gleiches}$$

Vorzeichen haben, die analytische Einkleidung eines von Gouy (**3**, 366), Ostwald (Allg. Chem. 1. Aufl. **2**, 735), Braun (**1**, 269; **2**, 154) u. a. in allgemeiner Form, von van't Hoff speziell für die umkehrbaren chemischen Reaktionen aufgestellten Gesetzes über den Sinn der „Gegenwirkungen" eines stabilen Systems, das bei Ostwald z. B. lautet: „Die korrelative Begleiterscheinung bei einer zwangsweisen Veränderung eines Systems wirkt diesem Zwang entgegen." *Wiedeburg.*

---

83. **Über die diffuse Zerstreuung der Kathodenstrahlen in verschiedenen Gasen** von W. Kaufmann (Wied. Ann. **69**, 95—118. 1899). Mittels der elektrischen Wirkung der Kathodenstrahlen auf Metalle wird ihre diffuse Zerstreuung in Gasen beobachtet, und der „Zerstreuungskoëffizient" b, der ganz analog dem Absorptionskoëffizienten definiert ist, gemessen. Wenn für ein bestimmtes Gas die Werte von b bei verschiedenem (allerdings wenig variabelen) Druck p und verschiedenem Entladungspotential V, also verschiedener Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, ermittelt wurden, so fand sich die Grösse $\beta = \frac{bV}{p}$ konstant. Von der Natur des Gases zeigte sich dies β derartig abhängig (wenigstens bei N_2, CO_2, CO — die Messungen an H_2 und N_2O waren zu ungenau), dass es proportional zum Molekulargewicht M_0 und dem Radius ϱ der Wirkungssphäre sein kann. Verf. entwickelt nun auf dem Boden der Emissionstheorie der Kathodenstrahlen eine Vor-

stellung vom Mechanismus ihrer Zerstreuung und Absorption, die danach durch die Anziehungen und Zusammenstösse zwischen den mit fast Lichtgeschwindigkeit bewegten Kathodenstrahlteilchen und den Gasmolekülen bedingt sind. Um Übereinstimmung zwischen den Folgerungen der Theorie und den quantitativen Versuchsergebnissen herzustellen, ist die Annahme nötig, dass als kleinste Teile der Gase „Uratome" anzusehen seien (wie nach der Proutschen Hypothese); bezogen auf die Masse eines H-Atoms als Einheit berechnet sich dann die Masse eines Uratoms zu 0·038, die Masse eines Kathodenstrahlteilchens zu 0·00053. Ein H-Atom würde demnach aus etwa 26 Uratomen zusammengesetzt sein. *Wiedeburg.*

---

84. **Weitere Versuche an Becquerelstrahlen** von J. Elster und H. Geitel (Wied. Ann. **69**, 83—90. 1899). Unter Becquerelstrahlen werden zusammenfassend alle diejenigen, den Röntgenstrahlen ähnlichen Strahlungen verstanden, die vom Uran und Thor, sowie deren Verbindungen ausgehen, ferner nach den Versuchen von Herrn und Frau Curie in besonders hohem Masse von den „Polonium" und „Radium" enthaltenden Präparaten, die man aus der Joachimsthaler Pechblende gewinnen kann. Die Verff. wollten die noch unbekannte Energiequelle solcher Strahlung ermitteln, indem sie eine Veränderung in ihrer, durch die photographische oder elektrische Wirkung gemessenen, Intensität künstlich herbeizuführen suchten. Das Ergebnis ist negativ: weder Bestrahlung der Pechblende, bezw. eines Urankaliumsulfatstückes mit Kathodenstrahlen oder mit Sonnenlicht, noch auch Temperaturänderung ist von Einfluss. Vielleicht habe man anzunehmen, dass das Atom eines „radioaktiven" Elements nach Art des Moleküles einer instabilen chemischen Verbindung in einen stabilen Zustand übergeht, indem es Energie durch Strahlung abgiebt.

Weitere Versuche zeigten, dass die durch Becquerelstrahlen erzeugte elektrische Leitfähigkeit der Luft durch den Einfluss eines zu den elektrischen Kraftlinien senkrechten Magnetfeldes vermindert wird, während die Becquerelstrahlen selbst, gerade wie die Röntgenstrahlen, nicht abgelenkt werden. Benutzt wurde dabei ein von Giesel (74, 336) hergestelltes stark radioaktives Chlorbaryumpräparat. (Inzwischen ist die Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen nachgewiesen worden).

Wiedeburg.

---

85. **Beiträge zur Kenntnis der Becquerelstrahlen** von O. Behrendsen (Wied. Ann. **69**, 220—235. 1899). Die Versuche behandeln wie die vorstehend referierten von Elster und Geitel die Frage nach der Energiequelle der Becquerelstrahlen, speziell indem sie einen etwaigen Einfluss der Wärme auf die Strahlungsintensität klarzustellen suchen; diese wurde dabei durch die Entladungszeit eines kleinen Goldblattelektroskops gemessen. Als radioaktive Körper kamen zur Verwendung mehrere Stücke Uranpecherz, ein Stück metallischen Urans von Moissan und ein als X-Sublimat bezeichnetes Pulver, das sich beim Glühen gepulverter Pechblende an dem auf 100° gehaltenen Deckel des Tiegels absetzt, wahrscheinlich einen oder beide Curiesche Stoffe enthält. Ein Einfluss der Temperatur zeigte sich besonders deutlich am Pecherz, im gleichen Sinne auch beim stark radioaktiven X-Sublimat, nämlich eine Abnahme der Intensität der Strahlung bei starker Abkühlung, eine Zunahme bei Erwärmung; beim Glühen des Pecherzes trat wieder eine Verminderung ein, offenbar weil die Curieschen Stoffe sich ver-

flüchtigen. Beim Uranmetall war der Einfluss nicht so deutlich. Störend wirkte die Konvektion der von den Strahlen ionisierten Luft zwischen dem strahlenden Körper und dem Elektroskop.

Verf. nimmt im Uranpecherz instabile Verbindungen seiner Bestandteile an, deren langsame Umwandlung in stabilere die Quelle der Strahlungsenergie ist. Auf diese wirkt dann Temperaturänderung gerade wie auf die ähnlich erklärte Phosphorescenz etwa der Balmainschen Leuchtfarbe. Die Annahme, es handle sich um eine Umwandlung der Atome der radioaktiven Elemente (Curie, Elster und Geitel) scheint ihm nicht gerechtfertigt, eher könne man noch an ein Zusammentreten dieser Atome zu instabil gebauten Molekülen denken.

Einige Nebenversuche zeigten, dass Flussspat von den Becquerelstrahlen gerade wie von den Röntgenstrahlen zur Fluorescenz erregt werde; eine Polarisation der Becquerelstrahlen war nicht nachzuweisen. *Wiedeburg.*

---

86. Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen von St. Meyer (Wied. Ann. **69**, 236—263. 1899). Nach derselben Methode, nach der Verf. früher (**30**, 719) die Magnetisierungszahlen vieler Elemente bestimmte, nämlich unter Verwendung der Wage zum Vergleich der magnetischen Zugkraft mit der unter gleichen Umständen auf Quecksilber ausgeübten, hat er nun die gleiche Grösse für zahlreiche (über 200) anorganische Verbindungen ermittelt. Aus den ausführlich in Tabellen mitgeteilten Messungsergebnissen zieht er folgende Schlüsse:

Die Verbindung aus zwei diamagnetischen Elementen ist immer diamagnetisch (Ausnahmen bei *Cu*-Verbindungen und *SnS* nur scheinbar durch Verunreinigungen bedingt).

Die Verbindung zweier paramagnetischer Komponenten ist in der Regel gleichfalls paramagnetisch; bei schwach magnetischen Elementen kann jedoch hier auch Diamagnetismus entstehen (Be_2O_3, MgO u. s. w.).

Ausser der Gruppe *Cr Mn Fe Co Ni* giebt es noch eine Reihe von stark magnetischen Elementen, und zwar *La, Ce, Pr, Nd, Yb, Sa, Gd, Er* in aufsteigender Folge. (*Er* ist in Er_2O_3 etwa viermal so stark magnetisch als *Fe* in Fe_2O_3.) Polonium und Radium enthaltende Präparate zeigten sich paramagnetisch.

Der Molekularmagnetismus k der paramagnetischen Verbindungen ist kleiner als die Summe der Atommagnetismen der Bestandteile, die diamagnetischen Substanzen hingegen scheinen sich in erster Annäherung additiv zu verhalten.

Bei Halogenverbindungen desselben Metalles wächst k mit steigendem Atomgewicht des Halogens; es verhält sich k für die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide angenähert wie 2 : 3 : 4 : 5; auch bei gleichen Halogenverbindungen verschiedener Alkalimetalle steigt k mit dem Atomgewicht.

Oxydation scheint allgemein das k des Elementes herunterzudrücken, und zwar so weit, dass paramagnetische Metalle diamagnetische Oxyde liefern können (trotzdem Sauerstoff selbst paramagnetisch ist). Diese Verminderung ist um so stärker, je mehr Sauerstoff auf die gleiche Metallmenge kommt.

Krystallwasser erhöht den Diamagnetismus um weniger, als man nach der Magnetisierungszahl des flüssigen Wassers erwarten sollte; die entgegengesetzte Abweichung zeigt sich bei den Hydroxyden.

Besondere Versuche zeigten, dass bei stark paramagnetischen Verbindungen die Magnetisierungszahl von der Feldstärke (im Bereich von 6000 bis 10000 c. g. s.)



unabhängig ist, ausgenommen bei Fe_2O_3, wo eine Abnahme mit steigender Feldstärke, sowie Remanenz zu beobachten war.

Trägt man in der graphischen Darstellung der Beziehung zwischen Atomvolumen und Atomgewicht das Vorzeichen des magnetischen Verhaltens ein, so sieht man, dass die stark paramagnetischen Elemente stets und nur in den Minimis und den diesen vorangehenden Teilen der Kurve Platz finden — mit Ausnahme des Sauerstoffs, der ja aber in den Verbindungen sich wie ein diamagnetischer Körper verhält. Grossem Atomvolumen entspricht diamagnetisches Verhalten, die Maxima beider magnetischer Qualitäten scheinen aber gegenüber den Extremen der Atomvolumenskurve etwas nach kleinen Atomgewichten verschoben zu sein. *Er* und *Yb* sind wahrscheinlich wechselseitig stark vermengt oder überhaupt noch nicht einheitlich; den neueren Bestimmungen entsprechend würde man das Atomgewicht von *Nd* grösser als das von *Pr* vermuten, entgegen den neueren Angaben aber das von *Ni* grösser als das von *Co*; *Gd* passt unter die Triade *Ru Rh Pd*. Für die hypothetischen Elemente Polonium und Radium lässt sich aus dem paramagnetischen Verhalten der Curieschen Präparate vielleicht ein Atomgewicht zwischen 180 und 190 oder oberhalb 230 folgern. *Wiedeburg.*

---

87. Das periodische System von Mendelejew und die neuen Komponenten der Luft von A. Piccini (Gazz. chim. ital. **29**, I. 169—181. 1899). Der Aufsatz enthält interessante Erwägungen und Meinungsverschiedenheiten mit Ramsay über die neuen Gase und ihr Verhalten znm periodischen System. Wenn auch ein Auszug nicht wohl gegeben werden kann, sei doch darauf hingewiesen, dass als wichtiger Punkt die Nullwertigkeit der Elemente der Diskussion zu Grunde liegt. Die Verbindungsträgheit und chemische Indifferenz kann jedoch, wie das Beispiel des Stickstoffs lehrt, sehr wohl einem Element mit unzweifelhafter Valenz innewohnen, und es wird wohl bereits vielfach die Wahrscheinlichkeit erwogen worden sein, dass die Elemente der Cleveïtgase in Gestalt von chemischen Verbindungen, und nicht valenzlos, in der Natur vorkommen. Zum mindesten fehlt jeder Gegenbeweis. *R. Abegg.*

---

88. Über einige Doppelrhodanide des Vanadins von A. Cioci (Gazz. chim. ital. **29**, I. 300—312. 1899). Es werden folgende von $V(CNS)_3$ derivierende komplexe Salze beschrieben: $K_3V(CNS)_6 4H_2O$, $(NH_4)_3V(CNS)_6 4H_2O$, $Na_3V(CNS)_6 12H_2O$, die sich nach der Grösse der gemessenen Gefrierpunktserniedrigungen als weitgehend in ihre Komponenten, resp. deren Ionen zerfallen erweisen. Die entsprechenden Chromirhodanidverbindungen erweisen sich, wie an den Gefrierpunkten des $Na_3Cr(CNS)_6 . 12H_2O$ festgestellt wird, als viel komplexer, was mit der höheren Elektroaffinität des V^{III} gegen Cr^{III} im Einklang steht (vergl. Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 471. 1899). *R. Abegg.*

---

89. Über eine Abänderung des Sprengelschen Pyknometers von A. Minozzi (Gazz. chim. ital. **29**, I. 406—407. 1899). Die bekannte Ostwaldsche Form des Sprengel-Pyknometers wird zur Benutzung bei Badtemperaturen unterhalb der Zimmertemperatur mit einer auf die Spitze aufgeschliffenen Kappe versehen, während auf der anderen Seite des Hauptvolums an die dasselbe abschliessende

Kapillare, die vertikal gestellt ist, noch ein kleines Reservoir angeblasen ist, welches der durch die Erwärmung austretenden Flüssigkeit Raum gewährt. Das obere Ende des Reservoirs ist durch eingeschliffenes Einsaugrohr oder Stöpsel verschliessbar. *R. Abegg.*

---

90. Über die Affinität zwischen einigen Säuren und einigen Basen in Methylalkohol. Volumetrische Untersuchungen von A. Minozzi (Gazz. chim. ital. 29, I. 421–439. 1899). Da Carrara (26, 571) in methylalkoholischer Lösung aus den Leitfähigkeiten für Essigsäure und Trichloressigsäure nahe gleiche Dissociation gefunden hatte, so hat Verf. auf volumchemischem Wege (Ostwald, Ruppin 14, 467) die Affinitätsverhältnisse dieser und einiger anderer Säuren ermittelt. Die Volumina wurden durch spezifische Gewichtsbestimmungen mittels eines veränderten Sprengel-Ostwald-Pyknometers (s. vor. Ref.) ausgeführt. Es wurden zur gegenseitigen Neutralisation Lösungen benutzt, die $^1/_5$ Mol Säure oder Base im Kilogramm enthielten, so dass die neutralisierten Lösungen $^1/_{10}$ Mol enthielten. Es wurden bei den Neutralisationen je einer Säure mit je einer Base folgende Volumzunahmen bei 25° gefunden:

	KOH	$NaOH$	$KOCH_3$	$NaOCH_3$
HCl	6·72	6·47	(Niederschlag)	6·57
HBr	6·48	6·42	6·48	6·54
CCl_3CO_2H	2·32	2·13	2·22	2·07
$CHCl_2CO_2H$	2·47	2·31	2·34	2·49
CH_2ClCO_2H	1·66	1·56	1·64	1·68
CH_3CO_2H	1·44	1·40	1·42	1·48

Die beobachteten Volumänderungen waren nun für:

	$+CCl_3CO_2H$	$+CCl_2HCO_2H$	$+CClH_2CO_2H$	$+CH_3CO_2H$
$KOH+HCl$	6·27	6·33	6·35	6·33
$NaOH$ „	6·06	6·01	6·18	6·25
$NaOCH_3$ „	5·99	6·24	6·18	6·34
danach erhält HCl im Mittel	0·89	0·90	0·93	0·94 Mol Basis

und es berechnen sich die Stärkeverhältnisse:

$$\frac{HCl}{CCl_3CO_2H}=8{\cdot}1;\quad \frac{HCl}{CHCl_2CO_2H}=9{\cdot}0;\quad \frac{HCl}{CH_2ClCO_2H}=13{\cdot}3;\quad \frac{HCl}{CH_3CO_2H}=15{\cdot}6,$$

oder:

	in CH_3OH	in H_2O (Ostwald)
HCl	100	100
CCl_3CO_2H	12·3	80
CCl_2HCO_2H	11·1	33
CH_2ClCO_2H	7·5	7
CH_3CO_2H	6·3	1·23

Nach den von Carrara aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissociationsgraden sollte $HCl : CCl_3CO_2H$ bei $^1/_{14}$-norm. Lösung sich wie 30:1 verhalten, während die volumchemische Methode nur 8:1 ergiebt. Immerhin ist trotz dieser Differenz bemerkenswert, dass auch die hier angewandte Methode die Trichloressigsäure in Methylalkohol als von ähnlich geringer Stärke ergiebt, wie die Essigsäure.

Da die bei methylischen Lösungen im Vergleich zu wässerigen beträchtlichen Versuchsfehler der Volumbestimmungen für die Volumdifferenzen sehr stark ins Gewicht fallen, so erscheinen recht erhebliche Unsicherheiten der relativen Affinitätswerte nichts weniger als ausgeschlossen. *R. Abegg.*

---

91. Über die Siedetemperatur der Verbindungen von der allgemeinen Formel $CH_3 - (CH_2)_n - R$ von E. Boggio-Lera (Gazz. chim. ital. **29**, I. 441—459. 1899). Nach einer Diskussion der früher aufgestellten Formeln zur Darstellung der Siedetemperaturen giebt Verf. selbst eine neue: es soll in homologen Verbindungen der Formel $CH_3 - (CH_2)_n - R$ die Siedetemperatur in absoluter Zählung:

$$T = k\sqrt{M + c}$$

sein, worin M das Molekulargewicht bedeutet, und die beiden willkürlichen Konstanten k und c nur mit dem Substituenten R variieren. Es werden für die in R verschiedenen Reihen die beiden Konstanten berechnet und gezeigt, dass die mit dieser Formel zu berechnenden Siedepunkte gut mit den beobachteten zusammenstimmen. Die k-Werte sind in roher Annäherung konstant (31 bis 39), dagegen variieren die c-Werte in den weitesten Grenzen und sind bald positiv, bald negativ.

Man wird den theoretischen Wert dieser Formeln nicht hoch anschlagen dürfen, da erstens die Anfangsglieder der Reihen ($n = 0$) nicht mitbenutzt sind, so dass die notorisch regelmässigen Zahlenreihen der Siedepunkte einer eng begrenzten homologen Reihe leicht durch eine Formel mit zwei willkürlichen Konstanten zu bewältigen erscheint, und zweitens die Siedetemperaturen bekanntlich nicht absolut vergleichbar sind, da die Flüssigkeiten sich nur annähernd (Guldberg **5**, 374) in korrespondierenden Zuständen befinden.

Als Interpolationsformeln empfehlen sie sich natürlich mehr, als die anderweitigen mehrkonstantigen Formeln. *R. Abegg.*

---

92. Über die elektromotorische Kraft einiger Systeme von Konzentrationsketten und Kupfer-Zinkketten mit organischen Lösungsmitteln von R. Salvadori (Gazz. chim. ital. **29**, I. 498—500. 1899). Verf. teilt einige vorläufige Messungen an den bezeichneten Ketten mit, die noch keine Diskussion gestatten. *R. Abegg.*

---

93. Über einige Beziehungen zwischen der optischen Isomerie und der Triboluminescenz von A. Andreocci (Gazz. chim. ital. **29**, I. 515—519. 1899). Verf. findet in der Reihe der optischen Isomeren der Santoninverbindungen einige mit erheblicher, andere mit schwacher, andere ohne Triboluminescenz und konstatiert, dass diese Eigenschaft für die Isomeren charakteristisch und als physikalisches Unterscheidungsmerkmal brauchbar sind. *R. Abegg.*

---

94. Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen von dem Lösungsmittel ähnlicher Konstitution von F. Garelli und F. Calzolari (Gazz. chim. **29**, II. 258—284. 1899). Menthol und Thymol: Die Gefrierkonstante des Menthols fand sich zu 12·4° in mangelhafter Übereinstimmung mit dem aus der

Schmelzwärme zu berechnenden Wert; Menthol erwies sich wegen seiner Neigung zur Überkaltung als ungeeignetes kryoskopisches Lösungsmittel; dagegen wurde in Thymol gelöstes Menthol untersucht; die Zahlen lassen Bildung einer festen Lösung vermuten, was bisher zwischen hydrierten und nichthydrierten Benzolderivaten noch nicht beobachtet wurde. Molekularaggregatbildung des Menthols wird wegen der nicht unerheblichen dissociierenden Kraft des Thymols als unwahrscheinlich angenommen.

Dibenzyl und Stilben: Stilben erhöht den Schmelzpunkt des Dibenzyls, bildet demnach eine isomorphe Mischung. Es wurden die Schmelzpunkte von 100 prozentigem Stilben bis 100 prozentigem Dibenzyl durch alle Mischungsverhältnisse hindurch bestimmt, und Abweichungen bis zu 17·4° von der Küsterschen Geraden konstatiert. Die Gefrierkonstante des Dibenzyls wurde zu 72° ermittelt, daraus folgt die Schmelzwärme zu 29·34 cal.

Dibenzyl und Azobenzol, Benzylidenanilin, Benzylanilin, Hydrazobenzol: Nur Hydrazobenzol erniedrigt den Schmelzpunkt des Dibenzyls in normaler Weise. Azobenzol bildet feste Lösungen mit Dibenzyl, ebenso Benzylidenanilin, Benzylanilin nur in geringem Masse, welch letzteres aber auch infolge Molekularaggregatbildung zu kleine Depressionen aufweisen könnte. Demnach sind die Gruppen $—CH_2—CH_2—$ und $—CH_2—NH—$, $—CH=N—$, $—N=N—$, nicht aber merkwürdigerweise $—NH—NH—$ als analog in dem Sinne aufzufassen, dass sie zur gegenseitigen Bildung von festen Lösungen befähigen. Krystallographische Messungen an Azobenzol, Stilben und Dibenzyl bestätigen die Ähnlichkeit ihrer Formen.

Wie mit Stilben, wurde auch mit Azobenzol und Dibenzyl die Gefrierpunktskurve aller Mischungsverhältnisse bestimmt, und ebenfalls bis 14·5° steigende Abweichungen von der Küsterschen Regel gefunden. Die Azobenzolkurve zeigt im Gegensatz zu der kontinuierlich verlaufenden Stilbenkurve ein Minimum, ob dies von der Gegenwart zweier fester Phasen herrührt, also einen kryohydratischen Punkt repräsentiert, wird nicht angegeben. Die Diskussion der Gefrierpunktsanomalien ergiebt als wahrscheinlich, dass zur Bildung isomorpher Krystalle nicht allein die Ähnlichkeit der Formen, sondern auch der chemischen Konstitution erforderlich sei.

Benzylanilin zeigt die Gefrierkonstante 87°; Stilben, Azobenzol, Benzylidenanilin, Dibenzyl verhalten sich in ihm gelöst kryoskopisch unerwarteter Weise normal, also ohne feste Lösungen zu bilden. Dies lässt vermuten, dass die Anomalien von Benzylanilin in Azobenzol- und Dibenzyllösung nicht auf Bildung fester Lösungen, sondern von Molekularaggregaten beruhe.

Triphenylmethan ergab die Konstante 124·5°. Triphenylamin scheint darin in ganz geringem Grade eine feste Lösung zu bilden.

Es wird zum Schluss darauf hingewiesen, dass die Stereoisomerie die zur Bildung fester Lösungen befähigende chemische Analogie erheblich modifizieren kann.

R. Abegg.

---

95. Einfluss des Magnetismus auf die thermoelektrische Eigenschaft des Wismuts und seiner Legierungen von G. Spadavecchia (Nuov. Cim. (4) **10**, 161. 1899). Mit denselben Hilfsmitteln wie in der vorhergehenden Arbeit (Nuov. Cim. **9**, 432) die *Bi-Sn*-Legierungen, werden jetzt die *Bi-Pb*-Legierungen

untersucht. Die Resultate sind denen der früheren Arbeit ähnlich. Die Abhängigkeit der Thermokraft von der Zusammensetzung wird durch folgende Tabelle wiedergegeben.

% *Pb*	Temp. der zweiten Lötstelle (1=0°)	E. M. K. Volt
Bi rein	24·1	+ 0·00164
0·034	24·2	+ 0·00156
0·094	25·2	+ 0·00150
0·150	26·7	+ 0·00142
0·50	26·6	+ 0·00134
1·0	26·8	+ 0·00101
2	26·8	+ 0·000814
10	27·4	+ 0·000137
14	27·4	+ 0·000088
18	27·2	+ 0·000004
25	22·6	— 0·000169
33·3	22·3	— 0·000144
50	21·8	— 0·0000070
66·6	22·2	+ 0·0000500
75	22.0	+ 0·0000635
80	23·0	+ 0·0000690
Pb rein	22·4	+ 0·0000850

Die Änderung der thermoelektrischen Kraft der Legierungen nimmt mit der Stärke des Magnetfeldes zu und hat verschiedene Werte je nach dem Sinne des Magnetfeldes (*a*, *b*). Für die Abhängigkeit von der Magnetisierung seien die Resultate bei der Legierung mit 10% *Pb* angeführt.

Temp. 0 und 27·4° E = 0·000137

Intensität des magnetischen Feldes ccm g-sec. E. M. K.	E. M. K.	Prozentische Änderung gegen die E. M. K. ohne Magnetisierung
	(*a*)	
2045	0·000124	— 9·49
2980	0·000091	— 33·57
3380	0·000080	— 41·61
4260	0·000068	— 50·37
4560	0·000054	— 60·59
	(*b*)	
2045	0·000121	— 11·68
2880	0·000090	— 34·31
3560	0·000078	— 43·07
4230	0·000065	— 52·56
4510	0·000050	— 63·51

Die Legierungen, bei welchen bei dem gleichen Magnetfeld die Änderung der Thermokraft ihr Vorzeichen wechselt, sind bis auf eine überzählige mit etwa 0·94% *Pb* dieselben, bei welchen auch die Thermokraft selbst ihr Vorzeichen wechselt (S. Tab. I). *E. Bose.*

---

96. Einfluss des Drucks auf den elektrischen Widerstand der Metalle von S. Lussana (Nuov. Cim. (4) **10**, 73. 1899). Drähte verschiedener Metalle

(Eisen, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Platin) und Legierungen (Nickelin, Manganin, Konstantan, Messing) werden mit Hilfe einer Caillotetschen Pumpe Drucken bis zu 1000 Atmosphären unterworfen. Der Widerstand wird an der Wheatstoneschen Brücke gemessen, und zur Temperaturbestimmung im Druckgefäss bedient sich Lussana eines Thermoelements, dessen zweite Lötstelle sich in einem Bade von bekannter Temperatur befindet. Der Widerstand nimmt mit zunehmendem Druck ab; Druckerhöhung wirkt wie Temperaturerniedrigung. Dies tritt besonders deutlich auch darin zu Tage, dass die Legierungen mit kleinem Temperaturkoëffizienten des Widerstandes auch durch Druck erheblich weniger beeinflusst werden. Mit zunehmendem Drucke wird die Änderung allmählich kleiner, so dass zum Beispiel der Koëffizient, der zwischen 1 und 100 Atmosphäsen in einem Versuch beim Platin $24{\cdot}0.10^{-7}$ beträgt, zwischen 680—750 Atm. nur noch $8{\cdot}2.10^{-7}$ ausmacht Die Wirkung des Druckes auf die Drähte setzt sich aus einer ziemlich beträchtlichen, nach Entspannen des Druckes vorübergehenden und einer viel kleineren dauernden zusammen. Hat die Einwirkung des Druckes nur kürzere Zeit gedauert, so nähert sich der Widerstand nachher aperiodisch seinem Endwerte, während nach lange dauernder Kompression erst ein einmaliges Passieren des Gleichgewichtszustandes eintritt. *E. Bose.*

---

97. Drei Methoden zur Messung kleiner Verlängerungen von G. Ercolini (Nuov. Cim. (4) **10**, 241. 1899). Die erste Methode benutzt die Wheatstonesche Brücke. Zwei Zweige derselben bestehen aus einem Flüssigkeitswiderstande, in dessen Mitte sich eine als Stromzuführung dienende Elektrode befindet, welche mit dem Punkte, dessen Verschiebung beobachtet werden soll, starr verbunden ist. Die beiden anderen Zweige der Brücke werden von Drahtwiderständen gebildet, welche durch einen Draht mit Schleifkontakt in Verbindung stehen. Einer minimalen Verschiebung des zu beobachtenden Punktes entsprechen dann Schleifkontaktverschiebungen, welche beinahe beliebig gross gemacht werden können durch geeignete Wahl der Widerstände, so dass sich ohne Schwierigkeit noch Längenänderungen von ein zehnmillionstel Millimeter messen lassen. Schwierigkeiten der Methode liegen in der Konstanthaltung der Temperatur, wozu ein grosses Flüssigkeitsbad dienen soll, und in der Polarisation der Elektroden des Flüssigkeitswiderstandes, welche Ercolini durch Anwendung geeigneter Stromwender zu vermeiden sucht, die gleichzeitig Batterie und Galvanometerzweig kommutieren.

Eine zweite Methode wendet eine von einem Strome durchflossene Flüssigkeitssäule an, mit unpolarisierbaren Elektroden, in welcher sich drei Platinspitzen befinden. Die beiden äusseren sind fest, die mittlere wird mit dem sich verschiebenden Punkte bewegt. Es werden die kleinen Änderungen des Potentials der mittleren Elektrode mit Hilfe einer durch Schleifkontakt sehr fein veränderlichen Zusatzkraft kompensiert.

Die dritte Methode benutzt folgende Anordnung. Der Punkt, dessen Verschiebung beobachtet werden soll, ist durch zwei dicht nebeneinander parallel ausgespannte Drähte mit einem unverrückbaren Körper verbunden. In der Mitte der Bifilaranordnung befindet sich ein Spiegel und eine Dämpfungsvorrichtung. Durch zwei kleine Eisenkörperchen und zwei permanente Magnete wird dem Spiegel eine Ablenkung erteilt und deren Veränderung durch die zu messende Verschiebung beobachtet. Auch hiermit lassen sich ohne Schwierigkeit Verschiebung von weniger als ein millionstel Millimeter messen. *E. Bose.*

---

98. Über den Widerstand von in Bewegung befindlichen Salzlösungen von A. Amerio (Nouv. Cim. (4) **10,** 276. 1899). Verfasser führt die Versuche von Bosi (vergl. das Ref. in dieser Zeitschr. **27,** 523), welche den Edlundschen Befund über die Widerstandsänderungen strömender Flüssigkeiten untersucht und zum Teil bestätigt hatten, nochmals aus, da Versuche Haywards (Physical Review **7,** 246, 1898) keine positiven Resultate geliefert hatten. Amerio findet Bosis Resultate durchaus bestätigt, giebt aber zu, dass dieselben weder die positiven Edlundschen Versuche mit grosser Strömungsgewindigkeit des Elektrolyten, noch die negativen Haywards mit geringeren Geschwindigkeiten zu widerlegen geeignet sind. *E. Bose.*

99. Über Natur und Ursache des Kohärerphänomens von T. Tommasina (Nuov. Cim. (4) **10,** 223, 1899). Beschreibung einer Anzahl Versuche, aus denen hervorgeht, dass das Kohärerphänomen in Metallfeile einer ähnlichen Kettenbildung sein Entstehen verdankt, wie sie bei der Darstellung des Magnetkraftlinienverlaufs in Eisenfeile beobachtet wird. *E. Bose*

100. Über die Wirkungsweise des Kohärers von R. Malagoli (Nuov. Cim. (4) **10,** 279. 1899). Im Anschluss an die Versuche Tommasinas (siehe voriges Referat) zeigt Malagoli, dass wirklich beim Kohärer Kettenbildungen durch wechselseitige Anziehung von Metallkörnchen vorliegen. Metallfeile zwischen zwei horizontalen angeordneten Elektroden in Petroleum zeigt die als elektrischer Kugeltanz bei Hollundermarkkügelchen u. dergl. bekannte Erscheinung; bei Annäherung der oberen Elektrode wird die Erscheinung heftiger, bis sich plötzlich eine Kette bildet. Demnach erscheint die ursprüngliche Annahme von Lodges, welche zu dem Namen Kohärer führte, gerechtfertigt. *E. Bose.*

101. Über den Ersatz der mechanischen Wirkung des „Trembleurs" durch magnetische Einwirkung, zwecks direkter Unterbrechung der Kettenbildung des Kohärers von T. Tommasina (Nuov. Cim. (4) **10,** 283. 1899). Da die empfindlichsten Kohärer Marconis Nickelfeile mit geringen Mengen Silberfeile enthalten, so lässt sich leicht durch einen Elektromagnet die Kettenbildung zerstören. Der Strom desselben wird durch die Kettenbildung geschlossen, und die durch den entstehenden Magnetismus bewirkte Lagenänderung der Feilspäne vernichtet die Kette sofort wieder. In Hinsicht auf das regelmässige Arbeiten des Kohärers stellen die erhaltenen Resultate eine wesentliche Verbesserung der drahtlosen Telegraphie dar. Auch Kobalt- und Eisenfeile ergab gute Resultate. *E. Bose.*

Bücherschau.

Gasanalytische Methoden von W. Hempel. 3. Auflage. XVI + 400 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1900. Mk. 8.—

Auch in der vorliegenden 3. Auflage des Werkes, dessen frühere Ausgaben in dieser Zeitschrift seinerzeit angezeigt worden sind, hat dasselbe erhebliche Bereicherungen und Vervollständigungen erfahren, die überall den wohlthuenden

Charakter eigenster Erfahrung des Verfassers tragen. Die Genauigkeit der Methoden ist überall sorgfältig geprüft, und die Vermeidung etwaiger Fehler angegeben worden, so dass sich eine Fülle von Belehrung, die der Technik wie der reinen Wissenschaft in gleichem Masse zu Gute kommen, aus dem Buche entnehmen lässt.

Sehr bemerkenswert ist, was der Verfasser im Vorübergehen bei der geschichtlichen Entwicklung seiner Methoden erwähnt. Sie seien zuerst für technische Zwecke ausgebildet worden; dann hätte sich ergeben, dass sie eine grössere Genauigkeit gestatten, als anfangs vorgesehen war, und zudem bedürfe die Technik gegenwärtig oft einer so weit gehenden Genauigkeit der Analysen, dass ein wesentlicher Unterschied gegen die Anforderungen der Wissenschaft nicht mehr bestände. Die letzte Bemerkung findet sich, wie man bald sieht, auch auf anderen technischen Gebieten bestätigt und erläutert in schlagender Weise die Förderung, welche die reine Wissenschaft durch ihr Zusammengehen mit der angewandten erfährt.

So darf denn auch mit Sicherheit darauf gerechnet werden, dass die in dem Buche Hempels niedergelegten Methoden, wenn auch technischen Ursprunges, sich als wertvolle Hilfsmittel von neuem überall bewähren werden, wo analytische Messungen an Gasen zu irgend welchen Zwecken erforderlich sind. *W. O.*

Elemente der empirischen Theologie von P. N. Cossmann. 132 S. Stuttgart, A. Zimmers Verlag (E. Mohrmann.) 1899. Preis Mk. 4.—

Der Verfasser sucht den wesentlichen Unterschied zwischen Organischem und Unorganischem und findet ihn in einer Zweckbeziehung, die auf die Erhaltung des Organismus oder seiner Nachkommenschaft gerichtet ist. Während die Erscheinungen der anorganischen Welt sich nach ihm auf das Kausalitätsprinzip zurückführen lassen, das bei sorgfältiger Vermeidung aller anthropomorpher Vorstellungen sich auf die Formel: A ist eine Funktion von B reduziert, findet er die Formel der biologischen Vorgänge in dem Ausdrucke „auf A succediert B teleologisch zu C“. Das heisst, die organischen Erscheinungen sind von der Beschaffenheit, dass die Folgezustände irgend eines Vorganges sich nicht nur auf diesen beziehen, sondern eine wesentliche Beziehung auf die weiteren Vorgänge haben, durch die der Organismus auf den ersten Vorgang reagiert.

Wie der Verf. dies im einzelnen ausführt, ist in dem Buche nachzulesen. Es darf hervorgehoben werden, dass ein ernstes Bestreben zur Vermeidung jedes Mystizismus und blosser Wortspielerei den Leser in eine wohlwollende Stimmung den Darlegungen gegenüber versetzt, auch wo er sich mit ihnen nicht einverstanden erklären möchte.

Bei dem in jüngster Zeit überall erwachten Interesse an allgemeinen erkenntnistheoretischen Fragen findet die lebhafteste Thätigkeit in solcher Richtung unzweifelhaft innerhalb der biologischen Wissenschaft statt. Es ist dies ein Ausdruck für die Ausbildung einer neuen Epoche unter Verlassung der alten Ideale. Die Unzulänglichkeit des mechanistischen Dogmas, welches das neunzehnte Jahrhundert beherrscht hatte, ist eben nirgend deutlicher in die Erscheinung getreten, als in der Biologie, und daher ist auch hier das Ringen nach neuen führenden Gedanken am angestrengtesten. *W. O.*

Die magnetische Untersuchung des Eisens und verwandter Metalle. Ein Leitfaden für Hütteningenieure von E. Schmidt. Encyklopädie der Elektrochemie, Bd. 11 A. VIII + 145 S. Halle a. S., W. Knapp. 1900. Preis Mk. 4.—

Das Buch zerfällt in drei Teile: magnetische Grundbegriffe, Untersuchungsmethoden, magnetische Eigenschaften des Eisens und verwandter Metalle. Der Berichterstatter muss sich bescheiden, über das seinem Gebiete ferner liegende Werk ein sachgemässes Urteil zu fällen, und begnügt sich, die mit derartigen Fragen beschäftigten Fachgenossen auf die vorliegende zusammenfassende Bearbeitung der Sache hinzuweisen. *W. O.*

Strahlung und Temperatur der Sonne von J. Scheiner. IV + 99 S. Leipzig, W. Engelmann 1899. Preis Mk. 2.40.

Durch die Zusammenstellung und sachlich eindringende Erörterung der Strahlungserscheinungen der Sonne hat der um dies Gebiet so verdiente Verfasser ein Werk zu Stande gebracht, das nicht nur von astronomisch vorgebildeten Lesern mit lebhaftem Interesse aufgenommen wird. Handelt es sich doch hier um eine Lebensfrage im eigentlichsten Sinne.

Aber auch abgesehen von dem gegenständlichen Interesse hat beispielsweise die Entwickelung unserer Kenntnisse von der Sonnentemperatur eine andere Seite, deren Bedeutung auf dem Gebiete der Geschichte der Physik und Erkenntnistheorie liegt. Wenn man an der Hand des Verfassers den Weg verfolgt, der von den ursprünglichen Schätzungen der Sonnentemperatur, die sich zwischen 1500° und 10000000° bewegen, auf die neueren Bestimmungen übergeht, deren äusserste Grenzen 5400° und 6200° sind, so hat man eine ungeheuere Entwickelung durchmessen und erhebliches über die Bildung thatsächlicher Kenntnisse gelernt.

Das anregend und streng wissenschaftlich geschriebene Buch kann somit auch den Fernerstehenden lebhaft empfohlen werden. *W. O.*

Science Sketches. Chemistry, its Evolution and Achievements by F. G. Wiechmann. VII + 176 S. New-York, W. A. Jenkins 1899.

Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, eine kurze Geschichte der Chemie in solcher Weise vorzutragen, dass die Darstellung auch vom Laien mit Interesse gelesen wird und den Anfänger zu eingehenderen Studien anregt.

Der Gedanke ist sehr zu loben; doch muss es zweifelhaft erscheinen, dass er auf dem vom Verf. eingeschlagenen Wege zu erreichen ist. Das Buch enthält wesentlich Auszüge von Namen und kurzen Sachandeutungen, und der allgemeine oder populäre Charakter besteht in einem gewissen blühenden Stile und allgemeinen Bemerkungen über die Herrlichkeit der Natur und die Macht des menschlichen Geistes, die zum Verständnis der mitgeteilten Thatsachen nicht eben viel beitragen. Es scheint in der That unmöglich, einen so weitläufigen Gegenstand in der vom Verf. angestrebten Weise darzustellen, und er hätte sein Ziel viel sicherer erreicht, wenn er irgend ein bestimmtes Gebiet, z. B. die Geschichte des Sauerstoffes, in dem Umfange seines Büchleins bearbeitet hätte.

Ferner sind dem Berichterstatter einige bedenkliche geschichtliche Unrichtigkeiten aufgefallen. Dass als der Erfinder der Herstellung flüssiger Luft in grossem Stile statt Linde der Amerikaner Tripler genannt wird, ist zwar nicht berech-

tigt, aber aus dem betäubenden Lärm, der seinerzeit in Anlass der Wiederholung der Lindeschen Versuche durch Tripler in der nicht orientierten Presse angestellt wurde, erklärlich. Dass aber der amerikanische Autor seinen grossen Landsmann Willard Gibbs auf S. 140 mit Wolcott Gibbs verwechselt, ist nicht nur die Vernachlässigung einer patriotischen, sondern einer geschichtlichen Pflicht.

W. O.

Die Guttapercha von Dr. E. Obach. VIII + 114 S. Dresden-Blasewitz, Steinkopff und Springer 1899. Preis Mk. 6.—.

Von den vielen, die Obachs Tabellen zur Umrechnung der Messbrückenablesungen benutzen, werden nur wenige gewusst haben, dass der Verfasser dieses nützlichen Hilfsmittels gleichzeitig die beste Autorität in Bezug auf den Stoff war, dessen Name den Titel des vorliegenden Werkes bildet, und dessen Eigenschaften er in vieljähriger Thätigkeit an den Londoner Siemenswerken auf das eingehendste kennen zu lernen Gelegenheit gehabt hat. Nach verschiedenen einzelnen Veröffentlichungen über den Gegenstand hat der Verfasser schliesslich die vorliegende Monographie bearbeitet, in welcher in erschöpfender Weise alles Bekannte und Wissenswerte über den wichtigen Stoff zusammengestellt ist.

In den drei Abteilungen über den Rohstoff, den Reinigungsprozess und das gereinigte Material erhält man Auskunft über die Geschichte, die botanische Abstammung, die Verbreitung, Kulturversuche, das Einsammeln, die Handelsverhältnisse, über Versuche zur Extraktion des Stoffes aus Blättern ohne Schädigung des Baumes, über die chemischen und elektrischen Eigenschaften der Guttapercha über mögliche Ersatzmittel und zahllose andere Fragen.

Leider hat der Verfasser das Erscheinen seines Werkes nicht mehr erleben sollen; er ist im Dezember 1898 in Graz gestorben. Die Verlagshandlung hat in dankenswerter Weise einen kurzen Abriss seines Lebensganges und ein Verzeichnis seiner wichtigsten wissenschaftlichen Arbeiten in einem Anhange beigefügt.

W. O.

Introduktion to Physikal Chemistry by J. Walker, Prof. in Univ. Coll, Dundee. X + 335 S. London, MacMillan & Co. 1899.

Der Verfasser dieser Einleitung in die physikalische Chemie ist einer der erfolgreichsten und selbständigsten Vertreter dieser Wissenschaft in England, und so war unmittelbar zu erwarten, dass ein von ihm geschriebenes Werk aus voller Beherrschung des Gebietes gearbeitet sein wird. Diese Erwartung hat sich denn auch bei der Durchsicht des Buches vollständig bewährt: wir haben es mit einem sorgfältig überlegten und in allen seinen Teilen vorzüglich durchgeführten Versuch zu thun, den einigermassen reichen und durch seinen Reichtum schwierigen Stoff in einen Umfang zu bringen, der unter den in England herrschenden Studienverhältnissen dem Schüler nicht von vornherein den Mut zu einem Versuch des Eindringens nimmt.

Da das Interessanteste an solchen Büchern die Form und Anordnung ist, in welcher der Verfasser den Stoff zu bewältigen versucht hat, so mögen die Kapitelüberschriften ein Bild hiervon geben. Sie lauten: Einheiten und Grundmasse; Die Atomtheorie und die Atomgewichte; chemische Gleichungen; die einfachen Gasgesetze; Spezifische Wärmen; das periodische Gesetz; Löslichkeit; Schmelzen

und Erstarren; Verdampfen und Verflüssigen; die kinetische Theorie und die Gleichung von **van der Waals**; das Phasengesetz; thermochemische Vorgänge; Änderung der physikalischen Eigenschaften in homologen Reihen; Beziehung zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung und Konstitution; die Eigenschaften gelöster Stoffe; osmotischer Druck und die Gasgesetze gelöster Stoffe; Deduktionen aus den Gasgesetzen verdünnter Lösungen; Molekulargewichtsbestimmungen, molekulare Komplexität; Elektrolyte und Elektrolyse; elektrolytische Dissociation; chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeiten; relative Stärke der Säuren und Basen; Gleichgewicht zwischen Elektrolyten; Anwendungen der Dissociationstheorie; thermodynamische Beweise.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass es sich weniger um ein systematisches Lehrbuch handelt, als um eine Ergänzung des Unterrichts in der beschreibenden Chemie durch die Darlegung der wichtigsten Gesetze der allgemeinen Chemie und ihrer Anwendungen. Man könnte sogar im Zweifel sein, ob nicht auch unter einem solchen Gesichtspunkte etwas mehr Systematik in die Anordnung hätte gebracht werden können. Doch ist hier der Verfasser wohl der beste Beurteiler der Bedürfnisse seiner Studenten, für die er in erster Linie das Buch bestimmt hat.

Im einzelnen hat der Berichterstatter nirgendwo Anlass zu irgend welchen Bedenken gefunden; er kann vielmehr nur die glücklich getroffene einfache und doch nicht farblose Darstellung überall nur loben. Es ist daher alle Aussicht vorhanden, dass das Werk seinen Benutzern die Überzeugung, deren Erweckung der Verf. in seinem Lande so schwierig gefunden hat — dass nämlich die physikalische Chemie eine eminent praktische Wissenschaft ist — bald und erfolgreich beibringen wird. *W. O.*

A Text-Book of Physical Chemistry by R. A. Lehfeldt. VIII + 308 S. London, P. Arnold 1899.

Wenn sich der Verfasser in der Vorrede darüber beklagt, dass in England von den dafür verantwortlichen Autoritäten viel zu wenig, nämlich gar nichts für die Förderung der physikalischen Chemie geschehe, so dürfen sich die dortigen Vertreter dieser jungen Wissenschaft das Zeugnis geben, dass die Schuld an ihnen sicher nicht liegt. Abgesehen von der stetig wachsenden Anzahl wertvoller Arbeiten auf diesem Gebiete, welche die wissenschaftlichen Zeitschriften bringen, sind nahezu gleichzeitig zwei Lehrbücher erschienen, welche in gediegener Weise die Vermittelung entsprechender Kenntnisse an den Anfänger zum Ziele haben.

Über das eine, von J. Walker verfasste Buch ist eben (S. 419) berichtet worden. Das zweite, hier vorliegende, unterscheidet sich von jenem durch einen viel ausgeprägteren systematischen und mathematischen Charakter. Man braucht daher glücklicherweise nicht darüber zu streiten, welche Behandlungsweise zweckmässiger gegenüber den vorhandenen Umständen ist, da nach beiden Richtungen vorgesorgt ist.

Der Verf. bringt zunächst in einer Einleitung die wichtigsten Einheiten und physikalischen Begriffe. Hier ist nur zu bemerken, dass die Gaskonstante nicht, wie S. 7 angegeben, von der Dimension einer Energie ist; sie ist eine Energie, dividiert durch eine Temperatur. Dann folgen: Bestimmung der Molekulargewichte, physikalische Konstanten und chemische Konstitution, Grundlagen der Thermodynamik, chemische Dynamik homogener und heterogener Gebilde, Anwendung der Thermodynamik auf das chemische Gleichgewicht, Elektrochemie.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, was die Durchsicht des Buches selbst überall bestätigt, dass es dem Verfasser in erster Linie auf die theoretischen Zusammenfassungen, etwa im Sinne von Helms mathematischer Chemie, wenn auch mit sorgfältiger Anlehnung an die orthodoxe Thermodynamik, ankommt. Die experimentellen Verhältnisse werden nur zur Erläuterung der allgemeinen Gesetze herangezogen.

An der Darstellung lässt sich nichts aussetzen; sie ist mathematisch sorgfältig und genügend klar und einfach, so dass der Schüler das Buch mit Vertrauen in die Hand nehmen kann. Einzelne Stellen, die der Berichterstatter gern anders gesehen hätte, hängen mit der prinzipiellen Stellung des Verf. zusammen, der die Atomhypothese für eine nahezu bewiesene Wahrheit ansieht. Alles in allem ist das Buch eine durchaus erfreuliche und empfehlenswerte Bereicherung der Litteratur über allgemeine Chemie. *W. O.*

The Doctrine of Energy. A Theory of Reality by B. L. L. London, Kegan Paul, Trench and Trübner. 1899. 108 S.

Bereits im Jahre 1887 hat der ungenannte Verfasser unter dem Titel „Matter and Energy" ein Büchlein erscheinen lassen, in welchem der Standpunkt vertreten war, dass die Energie als die einzige physische Realität aufzufassen, und die Materie als Funktion der Energie zu definieren sei. Es ist bekannt, dass, seitdem diese Auffassung unabhängig von verschiedenen Seiten ausgesprochen und verteidigt worden ist, und dass die Durchführung dieses Gedankens die (eingestandene oder nicht eingestandene) Richtlinie geworden ist, der sich die gegenwärtige Entwicklung der exakten Wissenschaften mehr und mehr annähert. Unter solchen Umständen ist es eine geschichtliche Pflicht, auf die einzelnen Vorläufer hinzuweisen, die den Kampf eingeleitet und die zu nehmenden Stellungen bezeichnet haben.

Das vorliegende Schriftchen behandelt in allgemein zugänglicher Form die philosophischen und erkenntnistheoretischen Folgerungen, welche aus dem eben ausgesprochenen Grundsatz zu ziehen sind. Da in dieser Richtung eine erhebliche Beeinflussung der theoretischen Philosophie nicht minder wie der praktischen des Forschers zu erwarten ist, so wird das Schriftchen in seiner anspruchslosen Gestalt sicher viele wohlwollende Leser finden. *W. O.*

Die Luft. Ihre Zusammensetzung und Untersuchung, ihr Einfluss und ihre Wirkungen sowie ihre technische Ausnutzung von E. Blücher. IX + 322 S. Leipzig, O. Wigand 1900. Preis Mk. 6.—.

Es ist in diesem Buche in populärer Gestalt vieles zusammengetragen, was sich über das weitschichtige Kapitel sagen lässt. Da der Verf. vor allen Dingen nach Gemeinverständlichkeit gestrebt hat, so ist ein tieferes Eindringen in die verschiedenen Aufgaben nicht beabsichtigt; auch sind dem Berichterstatter originale Auffassungen, die auch in schlichter Form anregend wirken können, nicht aufgefallen. Der eingenommene wissenschaftliche Standpunkt entspricht nicht überall der heutigen Entwickelung der Wissenschaft; so hält der Verf. die Darstellung des reinen Ozons noch für zweifelhaft, während thatsächlich dessen physikalische Konstanten bereits mit einem erfreulichen Grade der Annäherung bekannt sind.

Bietet somit das Werk dem wissenschaftlichen Arbeiter nichts besonders Förderliches, so wird es in seiner leicht zugänglichen Form doch dort vielfachen Nutzen bringen können, wo eine allgemeine Orientierung über die naturwissenschaftlichen Grundlagen der von der Atmosphäre abhängigen Erscheinungen nicht vorhanden, aber wünschenswert ist. *W. O.*

The Soluble Ferments and Fermentation by J. Reynolds Green. Cambridge Natural Science Manuals, Biological Series. XIV + 480 S. Cambridge, University Press 1899. Preis 12 sh.

Bei dem grossen Interesse, welches gegenwärtig den katalytischen Erscheinungen entgegengebracht wird, ist ein Buch willkommen, welches wie das vorliegende das vorhandene Material sammelt und geordnet dem Leser übermittelt. Das Werk Greens hat nahezu den gleichen Gegenstand, wie das vor einiger Zeit angezeigte von E. Duclaux, doch ist die Behandlung einigermassen abweichend. Während bei jenem Buche der Verfasser einen lebhaften Anteil an dem Inhalte der Arbeiten nahm, über welche er berichtete, und seine eigenen Auffassungen an das von anderen Forschern beigebrachte Material knüpfte, verhält sich der Verfasser des vorliegenden Werkes wesentlich berichterstattend, und sein Bericht gewinnt nur dort eine etwas lebhaftere Färbung, wo es sich um die Mitteilung eigener Forschungen handelt.

Auch darin ist das Buch von dem anderen verschieden, dass die physikochemische Seite der Erscheinungen hinter der biologischen zurücktritt. Man hat oft das Gefühl, dass die mitgeteilten Messungen zu rechnerischer Bearbeitung geradezu herausfordern, ohne dass sie in solchem Sinne bearbeitet werden.

Jedenfalls ist auch die vorliegende sorgfältige und fleissige Zusammenstellung sehr geeignet, auf die ungemeine Mannigfaltigkeit der katalytischen Wirkungen im organischen Reiche hinzuweisen. Bringt sie bei den Lesern dieser Zeitschrift auch nur die Neigung hervor, durch die Erforschung einfacherer Fälle im anorganischen Gebiete der künftigen Deutung dieser verwickelteren Erscheinungen vorzuarbeiten, so wird sie schon der Wissenschaft sich förderlich erweisen.
W. O.

Über die Molekulargrösse der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande von W. Hertz. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. IV, 10. 44 S. Stuttgart, F. Enke 1899.

Es wird eine dankenswerte Zusammenstellung der verschiedenen Schritte geliefert, die auf den fraglichen Gebiete gethan und versucht worden sind. Eine eindringende Kritik derselben hat der Verfasser nicht gegeben, wohl auch nicht beabsichtigt, wenn er auch sachgemäss von Zeit zu Zeit auf die Unsicherheit einiger der vorgeschlagenen Methoden hinweist. *W. O.*

Über die Grundlagen der exakten Naturforschung von A. Fock. 127 S. Berlin, Mayer & Müller 1900. Preis Mk. 3.—.

Wie zahlreiche andere Fachgenossen hat auch der Verfasser das Bedürfnis, sein erkenntnistheoretisches Glaubensbekenntnis zur Aufnahme und Nachfolge vorzulegen, und thut dies in dem vorliegenden, allgemein verständlich geschriebenen

Schriftchen. Wie erfreulich auch diese Gesamterscheinung gegenüber dem naiven Realismus der älteren Forschung ist, der sich mit dem gleichzeitig vorhandenen strammen Atomdogmatismus auf das schönste zu vertragen pflegte, so kommt doch anscheinend hierbei nicht eben viel Neues zu Tage. Es sind wesentlich Mach und Kirchhoff, die mit ihrer Kritik der Erfahrung den Ton angegeben haben, auf welchem die Philosophie der heutigen Forscher gestimmt ist, und die verschiedenen, inhaltlich sich ziemlich ähnlichen Bestrebungen, diese Anschauungen in weitere Kreise zu tragen, bieten an Interesse hauptsächlich den Nachweis der Unwiderstehlichkeit, mit der jene Gedanken sich Bahn brechen.

Auch der vorliegenden Arbeit gegenüber wäre der Berichterstatter in Verlegenheit, mehr als diese allgemeinen Bemerkungen anzuführen. Der Inhalt ist meist einwandfrei, wenn sich wohl auch manches kürzer und klarer darstellen liesse. Die Stellung des Verfassers ist eine ausgeprägt eklektische; Partei zu ergreifen in strittigen Fragen vermeidet er möglichst. Bekanntlich ist dieser Standpunkt von allen denkbaren der undankbarste.

Der Inhalt ergiebt sich aus der Einteilung des Buches. Nach einer Einleitung über den Ursprung der Erkenntnis wird behandelt: Weg und Hilfsmittel der exakten Forschung; die Zeit; der Raum; die Masse; die Kraft; die Energie; allgemeine Schlussbemerkungen. *W. O.*

Physikalische Zeitschrift, herausgegeben von E. Riecke und H. Th. Simon. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. Wöchentlich eine Nummer; Preis Mk. 5.— vierteljährlich.

Seit dem Herbste des Jahres 1899 erscheint die „Physikalische Zeitschrift" als eine Ergänzung, nicht ein Konkurrenzunternehmen zu der vorhandenen periodischen Litteratur der Physik. Das Programm setzt sich zusammen aus kurzen Mitteilungen und Autorenreferaten, zusammenfassenden Mitteilungen, Reden, Antrittsvorlesungen u. dergl., Berichten über Versammlungen, zusammenfassenden Berichten über physikalische Tagesfragen, speziellen Referaten über benachbarte Gebiete und Vermischtem.

Es ist schwer, sich aus diesem Programm ein einigermassen geschlossenes Bild dessen zu machen, was die neue Zeitschrift sein will, da die zusammensetzenden Elemente so heterogen sind. Es darf mit Dank begrüsst werden, dass die häufig so interessanten und wertvollen Äusserungen, in denen sich die Physiker bei besonderen Gelegenheiten an ein weiteres Publikum wenden, gesammelt und einem weiteren Kreise zugänglich gemacht werden sollen. Weniger erfreulich wirkt die Aussicht auf „vorläufige Mitteilungen". Der Berichterstatter hat oft als Chemiker den Physikern gegenüber eine Art Neid darüber empfunden, dass durch die ruhige und gemessene Art ihrer Publikation in den „Annalen" ein gewisser vornehmer Ton in ihrer Wissenschaft gesichert blieb, der durch die zahlreichen Publikationsgelegenheiten auch für unfertige Arbeiten, die es in der Chemie giebt, dieser leider vielfach abhanden gekommen ist. Wenn auch die Zeiten, wo die „Berichte" unmittelbar vor Redaktionsschluss noch telegraphisch Abhandlungen erhielten, die dem Autor irgend eine zweifelhafte Priorität sichern sollten, jetzt auf Nimmerwiederkehr vergangen zu sein scheinen, so ist es doch sicher, dass die vielbeklagte Ausdehnung der chemischen Litteratur bei gleichem Inhalte räum-

lich erheblich geringer sein würde, wenn die Praxis der vorläufigen Mitteilungen nicht noch sehr erhebliche Spuren hinterlassen hätte.

Die Durchsicht der bisher erschienenen Nummern der neuen Zeitschrift lässt diese Betrachtungen als nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen, denn es findet sich die eine oder andere Seite darin, die besser ungedruckt geblieben wäre. Doch soll alsbald hervorgehoben werden, dass diese „voreiligen Mitteilungen“ den wertvollen und interessanten Beiträgen gegenüber durchaus in der Minderzahl bleiben, und es darf mit Sicherheit erwartet werden, dass auch die Redaktion, die ihre ersten Schritte naturgemäss mit einer gewissen Schüchternheit thut, bald energischer Kritik üben wird. Ob sich die neue Zeitschrift im Kampfe ums Dasein schliesslich ihren Platz erobern und ihr Ziel, auch auf ihrem Wege die Wissenschaft zu fördern, erreichen wird, dürfte in erster Linie davon abhängen, dass es der Schriftleitung gelingt, den Kreis ihrer Mitarbeiter so weit als möglich zu ziehen und die in der Zeitschrift vertretenen Interessen so allgemein wie thunlich zu gestalten. *W. O.*

Leitfaden der praktischen Elektrochemie von W. Löb. VIII + 244 S. Leipzig, Veit & Co 1899. In Leinewand geb. Preis Mk. 6.—.

Das Buch besteht wesentlich aus Litteraturauszügen, bei deren Zusammenstellung nicht überall die nötige Kritik beobachtet worden ist. Da in den elektrochemischen Laboratorien die Originalquellen meist vorhanden sein werden, indem die fragliche Litteratur ja bekanntlich grösstenteils der jüngsten Zeit angehört, so ist kein besonderer Nutzen von einer derartigen Zusammenstellung abzusehen. *W. O.*

Qualitative Analyse unorganischer Substanzen von H. Biltz. 64 S. Leipzig, Veit & Co 1900. In Leinwand geb. Preis Mk. 1.80.

Der gebräuchliche Gang der qualitativen Analyse wird in ganz sachgemässer und befriedigender Weise geschildert, so dass das Buch für die Benutzung durch den Anfänger durchaus geeignet ist. Auf die theoretische Seite des Verfahrens wird gar nicht eingegangen, da der Verf. die vorgängige Benutzung seiner „experimentellen Einführung“ (28, 185) voraussetzt. *W. O.*

Die Unität des absoluten Mass-Systems in Bezug auf magnetische und elektrische Grössen von F. Kerntler. 46 S. Leipzig, Kommissionsverlag von B. G. Teubner. 1900. Preis Mk. 1.50.

Auch der Verfasser empfindet es als unzulässig, dass die Grössen der Elektrik und Magnetik je nach dem benutzten System bei gleichen Einheiten verschiedene Werte und verschiedene Dimensionen haben sollen, und versucht, durch eine besondere Verwendung der kritischen Geschwindigkeit darüber hinwegzukommen. Ohne auf eine Kritik der vorgenommenen Betrachtungen einzugehen, möchte der Berichterstatter sich mit der Angabe begnügen, dass nach dem neuen System die Einheit der elektrischen Energie nicht ein Erg, bez. eine Zehnerpotenz desselben ist, sondern das Produkt Erg $\times v$, wo v die bekannte Geschwindigkeit der Fortpflanzung der strahlenden Energie, 3×10^{10} ist. *W. O.*

Leçons de chimie physique par J. H. van't Hoff, trad. par M. Corvisy. II. partie, la statique chimique. 162 S. Paris, A. Hermann. 1899.

Der in dieser Zeitschrift bereits angezeigten französischen Übersetzung des ersten Teiles von van't Hoffs wichtigem Werke ist der zweite in kurzer Frist gefolgt. Da es sich um eine genaue Übersetzung der deutschen Vorlage handelt, so ist ein Inhaltsbericht nicht wieder notwendig. Es kann das schnelle Erscheinen des zweiten Teiles als ein Zeichen dafür aufgefasst werden, dass der erste die erwünschte Verbreitung unter den französischen Lesern gefunden hat, und dass das Werk seine segensreiche Wirkung bald in der Gestalt wissenschaftlicher Arbeit, die es anregt oder gefördert hat, erkennen lassen wird. *W. O.*

Christian Friedrich Schönbein 1799—1868. Ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrhunderts von G. W. A. Kahlbaum und Ed. Schär. Leipzig, J. A. Barth 1899. XIX + 230 S. Preis Mk. 6.—.

Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein. Briefwechsel 1853—1868. Mit Anmerkungen, Hinweisen und Zusätzen versehen und herausgegeben von G. W. A. Kahlbaum und Ed. Thon. Leipzig, J. A. Barth 1900. XXI + 278 S. Preis Mk. 6.—.

The Letters of Faraday and Schönbein 1836—1862. With notes, comments and references to contemporary letters edited by G. W. A. Kahlbaum and F. V. Darbishire. Basel, B. Schwabe; London, Williams & Norgate 1899. XXVI + 376 S.

Der Basler Chemiker Christian Friedrich Schönbein hundert Jahre nach seiner Geburt gefeiert von der Universität und der Naturforschenden Gesellschaft. 58 S. Basel, Georg & Co. 1899.

Die vorstehend verzeichneten Veröffentlichungen beziehen sich alle auf einen Mann, dessen hundertjähriges Geburtsfest am 18. Oktober 1899 in Basel, dem Orte seines Wirkens, gefeiert wurde. Zwar ist der Name des Entdeckers des Ozons und des Erfinders der Schiessbaumwolle wohlbekannt; doch hat er bisher sich nicht so deutlich von denen der vielen Zeitgenossen abgehoben, denen wir diesen oder jenen erheblichen Fortschritt in der Wissenschaft verdanken, dass diese plötzliche besondere Beachtung, die dem Baseler Chemiker erwiesen wird, einigermassen auffällig erscheint.

Es soll alsbald hinzugefügt werden, dass aus dem Inhalte der Schriften sich sofort herausstellt, dass eine solche besondere Beachtung wohl berechtigt ist. Nicht nur hat man es, wie ja schon bekannt war, in Schönbein mit einer der originellsten Persönlichkeiten unter dem an Originalen reichen Stamme der deutschen Gelehrten zu thun, so dass die genauere Bekanntschaft mit dem Lebensgange und den persönlichen Äusserungen dieses Mannes des Kennens wert ist. Was viel mehr ins Gewicht fällt: die Originalität, welche Schönbein in allen seinen persönlichen Beziehungen erkennen liess, hat sich insbesondere in seiner wissenschaftlichen Thätigkeit geltend gemacht, und wir sehen ihn von Anfang bis zu Ende seiner Laufbahn Wege gehen, die ihn weit von denen abführen, auf denen seine Zeitgenossen zu wandeln allein für erspriesslich hielten. Diese Wege brachten ihn an Orte, an welchen gerade erst in jüngster Zeit wieder eine lebhaftere Arbeit

sich entfaltet, und an denen die Haupterscheinungen ermittelt zu haben, ein bleibendes und grosses Verdienst Schönbeins ist.

Es handelt sich hier um die katalytischen Erscheinungen, die von Schönbein in einem Umfange studiert und mit so zahlreichen Entdeckungen bereichert worden sind, dass die Arbeit einer ganzen Generation von Forschern dazu gehören wird, die reiche Ernte unter Dach zu bringen, welche unter Anwendung der heutigen Fortschritte in der allgemeinen Chemie hier zu sammeln ist. Erst durch solche Arbeiten wird zu Tage treten, wie bahnbrechend diese lange übersehenen und missachteten Untersuchungen unseres Forschers gewesen sind.

Was nun die einzelnen Veröffentlichungen anlangt, so bringt die erste eine Biographie Schönbeins, die von den Jugendjahren bis 1849 reicht, und in wissenschaftlicher Hinsicht die Arbeiten über die Passivität des Eisens und die Theorie der Volltaschen Erscheinungen umfasst. In einem zweiten Teile soll die übrige Lebenszeit und das übrige Werk Schönbeins bearbeitet werden.

Wie man es bei den geschichtlichen Veröffentlichungen Kahlbaums gewohnt ist, vereinigt sich in ihnen eine überaus sorgfältige historische Technik mit einer lebendigen Schilderungsgabe anschaulicher Verhältnisse. In dem vorliegenden Falle verkennt man nicht eine Art persönlicher Zärtlichkeit, die der Autor für seinen Gegenstand gefasst hat, und die ihm zuweilen (z. B. bei den auffallend ungerechten Urteilen über Fröbel) über die Grenze des Geschichtsforschers hinausführt. Sie bedingt aber zum Vorteil des Buches eine besondere Wärme der Schilderung und macht es zu einem genussvollen Lesestoff.

Auf der Grundlage der Kenntnis von den Lebensschicksalen Schönbeins gestatten die beiden anderen Bücher ein leichteres Verständnis, als es sonst Briefsammlungen aus längst vergangener Zeit zu eigen sein pflegt. Ungleich dem ziemlich äusserlich gebliebenen Verkehr mit Berzelius, den uns Kahlbaum vor einiger Zeit vermittelt hat, handelt es sich in diesen Briefen um den geistigen Austausch zwischen Männern, die sich in wiederholten andauernden persönlichen Begegnungen kennen und lieben gelernt hatten, und die sicher waren, dass ihre Mitteilungen gegenseitig gleichklingende Saiten anschlugen. Besonders reich ist in solcher, wie in wissenschaftlicher Beziehung der Verkehr mit Faraday.

Das in letzter Reihe genannte Schriftchen berichtet über die Einzelheiten der Hundertjahrsfeier und bringt in den Reden, die dabei gehalten worden sind, ein von verschiedenen Seiten gezeichnetes Bild von Schönbeins Persönlichkeit. Auch aus der Verschiedenheit, in der sie geschildert wird, ergiebt sich ihr ungewöhnlicher Reichtum. *W. O.*

Über physikalisch-chemische Methoden und Probleme in der Medizin von W. Pauli. 29 S. Wien, M. Perles 1900. Preis 90 Pf.

Der Mediziner lässt sich als ein Mensch bezeichnen, von dem zu seinen Lebzeiten beständig das Unmögliche verlangt wird. Dies beginnt mit dem ersten Semester seiner Studien, wo er nach der ganz ungenügenden und unzweckmässigen Vorbildung durch das „klassische" Gymnasium eine ganze Anzahl neuer Wissenschaften in viel zu gross bemessenem Umfange in sich aufnehmen soll, und hört dann weder während seiner Studienzeit, noch in seiner Praxis auf. Die Folge davon ist, dass es ihm bei der Überhäufung mit Stoff aller Art schwieriger wird, als irgend einem anderen Angehörigen der gelehrten Berufe, sich wirklich gründ-

liche Kenntnisse in den Wissenchaften anzueignen, deren Ergebnisse er hernach zu verwerten hat.

Solche Überlegungen sind geeignet, den Leser des vorliegenden Vortrages milder zu stimmen, wenn er aus den Erörterungen über das Energieprinzip ersieht, dass der Verfasser die kinetische Hypothese nicht von der reinen Thermodynamik und die Energetik nicht von der Mechanistik zu unterscheiden weiss, und dass er den zweiten Hauptsatz und seine Anwendung auf alles Geschehen nicht einmal dem Namen nach zu kennen scheint. Dass der Verf. aber auch auf seinem eigenen Gebiete, in der Lehre von der Harnabscheidung, bei dem Versuche einer physikochemischen Analyse in eine schlimme Verwirrung gerät, ist schon bedenklicher.

Das Schriftchen ist Ernst Mach gewidmet. Dies lässt zu Hoffnungen für die Zukunft Raum. *W. O.*

Chemiker-Kalender 1900. Hauptband 323 S., Beilage 434 S. Berlin, J. Springer. 1900. Preis Mk. 4.—.

In gewohnter Form erscheint rechtzeitig wieder der neue Band des bekannten verbreiteten Hilfsmittels. Die Tabellen sind zum Teil auf die Atomgewichte umgerechnet, die von der deutschen chemischen Gesellschaft angenommen worden sind, und die thermochemischen Tabellen sind dem Werke von Berthelot entnommen. In der Vorrede wird bemerkt, dass auf solche Weise dies Gebiet zum erstenmale einheitlich bearbeitet worden sei. Dass eine solche einheitliche Bearbeitung in des Berichterstatters Allgemeiner Chemie seit dreizehn Jahren vorgelegen hatte, war dem Verf. offenbar entgangen.

Das Kapitel über Dissociation und chemisches Gleichgewicht sollte von kundiger Hand überarbeitet werden, da sich manche Unklarheiten und Unzulänglichkeiten darin finden. Auch kann es nur verwirrend wirken, S. 238 unter derselben Überschrift Dissociation und Hydrolyse ununterschieden zu behandeln.

In dem am Anfange befindlichen Verzeichnis geschichtlich merkwürdiger Ereignisse findet sich endlich nach den wiederholten dringlichen Mahnungen des Berichterstatters die Erwähnung der Theorie des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissociation. Hierzu sei bemerkt, dass die stereochemische Theorie van't Hoffs nicht, wie angegeben, vom Jahre 1887 stammt, sondern von 1874.

In Summa sind erfreuliche Fortschritte vorhanden, andere sind noch zu erwarten. Es wird dem Berichterstatter eine besondere Freude sein, künftig über neue Verbesserungen zu berichten. *W. O.*

Die chemischen Vorgänge in der Photographie. Sechs Vorträge von R. Luther. 96 S. Encyklopädie der Photographie, H. 36. Halle a./S., W. Knapp 1899. Preis Mk. 3.—.

Als Ausdruck der Meinung, die der Berichterstatter über das vorliegende Buch hegt, sei es ihm gestattet, die einführenden Worte zu wiederholen, die er demselben vorausgeschickt hat.

„Die Entwickelung, welche die Chemie durch die fundamentalen Gedanken von van't Hoff und Arrhenius genommen hat, ist naturgemäss zuerst im Rahmen der reinen Chemie verlaufen, solange es sich um die Prüfung der Grundlagen und die Entwickelung ihrer wichtigsten Konsequenzen handelte. Nachdem

diese aber in einem gewissen Umfange geschehen und die Ausgiebigkeit der neuen Auffassung der chemischen Erscheinungen erprobt ist, entsteht eine neue Aufgabe. Es gilt, in allen Gebieten, denen chemische Vorgänge zu Grunde liegen, diese Fortschritte geltend zu machen und alle Teile der angewandten Chemie in ähnlicher Weise umzugestalten und zu beleben, wie die theoretische Chemie selbst umgestaltet und belebt worden war.

Als ein Beispiel, welche Fülle von neuem Licht auf diese Weise in scheinbar bekannte Gebiete geworfen wird, kann das vorliegende Werkchen dienen. Wendet es sich in seiner anspruchslosen Form zunächst an einen Kreis von Lesern, denen nur die elementarsten Thatsachen der Chemie geläufig zu sein brauchen, um das Mitgeteilte zu verstehen, so wird der Kundige überrascht sein, in dieser schlichten Form einen Inhalt zu finden, der ihm fast auf jeder Seite zu lernen und nachzudenken Anlass giebt. Es liegt in der Natur der Sache, dass durch die erstmalige zielbewusste Anwendung der modernen Affinitätslehre auf die Vorgänge der Photographie neben den mannigfaltigen Aufklärungen noch mehr Probleme gebracht werden. Es sind aber Probleme und nicht Rätsel, denn mit ihrer Aufstellung ist im allgemeinen auch der Weg zu ihrer Lösung angedeutet."

So ist der Verfasser in der glücklichen Lage gewesen, aus dem Vollen zu schöpfen und ein populäres Buch schreiben zu können, welches dem Anfänger ebensoviel Freude machen wird durch seine Verständlichkeit, wie dem Kundigen durch seinen Reichtum an neuen Auffassungen. Hoffentlich findet es in dem grossen Kreise, an den es sich wendet, die verdiente Würdigung. *W. O.*

Darstellung der 32 möglichen Krystallklassen auf Grund der Deck- und Spiegelaxen nebst Beschreibung von Axenmodellen zur Demonstration der Symmetrieverhältnisse der Krystalle von H. Baumhauer. 36 S. Leipzig, W. Engelmann. Preis Mk. 2.—.

Während die Hesselsche Krystallsystematik in wissenschaftlicher Beziehung als durchaus befriedigend bezeichnet werden muss, macht es dem Lehrer immer noch bedeutende Schwierigkeit, den Schüler eine leichte und sichere Kenntnis dieser Ergebnisse zu vermitteln. Diese Schwierigkeit liegt in der Natur der Sache, da die vorhandene grosse Mannigfaltigkeit eben auf keine Weise zu vermindern ist, und es muss daher jeder Versuch, die Übersicht zu erleichtern, mit Dank begrüsst werden.

Eine statistische Übersicht der verschiedenen Symmetrieelemente ergiebt nun, dass die Symmetrieaxen (Dreh- und Spiegelaxen zusammengenommen) die anderen Elemente weit überwiegen, so dass die Systematik am besten auf sie gegründet wird. Durch die Einteilung aller Axen in homogene und inhomogene (von denen die ersteren parallele Symmetrieebenen haben) und die der Drehaxen in symmetrische und unsymmetrische ergiebt sich ein Überblick über die 30 mit Axen versehenen Klassen, von denen die beiden anaxialen Klassen als besondere Gruppe abgeteilt werden. Wie dies im einzelnen ausgeführt wird, ist in der Schrift nachzusehen.

In einem Anhange wird ein anscheinend sehr zweckmässiges Axenmodell beschrieben, welches die Darstellung für einen grösseren Zuhörerkreis erleichtert. *W. O.*



Leitfaden für den Unterricht in der anoganischen Chemie von J. Sperber. Erster Teil. 120 S. Zürich, E. Speidel. Preis Mk. 3.—.

Der Verfasser hat sich redlich Mühe gegeben, aus der Chemie, wie er sie gelernt hat, ein übersichtliches Lehrgebäude für seine Schüler zu errichten. Dass ihm dies nicht gelungen ist, darf man am allerwenigsten ihm zur Last legen; die Schuld fällt vielmehr auf alle, denen der heute noch übliche Lehrvortrag der Chemie seine Gestalt verdankt.

In ganz zweckmässiger Weise werden die ersten Begriffe durch entsprechende Versuche belegt, die sachgemäss gewählt sind, wenn auch die seitengrossen Abbildungen unschwierig zu verstehender Erscheinungen, wie das Glühen eines Platindrahtes oder das Brennen von Magnesium, entbehrlich sind. Dann aber beginnen die Ůnbegreiflichkeiten. Was heisst der Satz von S. 8: „In keiner der vielen Wasserstoffverbindungen findet man weniger Wasserstoff, als in der Salzsäure"? Salzsäure enthält rund 3 %, Jodwasserstoff aber nur 0·8 % Wasserstoff. Gemeint ist, dass im Molekulargewicht keiner Verbindung weniger Wasserstoff vorhanden ist, als in dem der Salzsäure. Dann heisst es S. 10: „Ein Atom eines Elements ist die kleinste Gewichtsmenge desselben, welche man in einer chemischen Verbindung findet": und „Ein Molekül des Körpers ist das kleinste Teilchen desselben, welches in Gas- oder Dampfform selbständig frei existiert." Sätze von gleichem Werte findet man zahlreich. Man wird von lebhaftem Mitleid gegen die armen Schüler erfüllt, die diese Dinge erlernen und dabei auf ein sachliches Verständnis der erlernten Worte verzichten müssen.

Der Berichterstatter hat die hier gerügten Übelstände immer wieder rügen müssen und wird fortfahren, es zu thun, bis es anders geworden ist. Er ist oft einem abweisenden Achselzucken begegnet, wenn er seinen Fachgenossen die bedenklichen Seiten der dogmatischen Atomistik klar zu machen suchte; solche Früchte, wie die vorliegende, bringt aber dieser Baum täglich, die auch dem wohlwollendsten Beurteiler die Geduld reissen machen.

In einem nach einigen Monaten zu veröffentlichenden elementaren Lehrbuch der anorganischen Chemie wird der Berichterstatter zu zeigen sich bemühen, dass die von ihm erhobenen Forderungen nicht nur theoretischen Charakter haben, sondern sich innerhalb des gebräuchlichen Rahmens bequem erfüllen lassen. *W. O.*

Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen von M. Scholtz. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge IV, 9. 44 S. Stuttgart, F. Enke 1899. Preis M. 1.20.

Von dem heute in der organischen Chemie allgemein üblichen Standpunkte hat der Verfasser eine Anzahl Fälle zusammengestellt und erörtert, in denen ein Einfluss der räumlichen Beschaffenheit der Gruppen auf chemische Vorgänge gesehen wird. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass zwischen den Gleichgewichtsverhältnissen und den Reaktionsgeschwindigkeiten einerseits, und der Konstitution der Verbindungen andererseits enge Beziehungen bestehen. Ob aber räumliche Betrachtungen hier eine befriedigende Darstellung der erfahrungsmässigen Verhältnisse gewähren, wird erst entschieden werden können, wenn vollständiger als bisher Klarheit über die Beschaffenheit der Beobachtungen gewonnen sein wird. Es ist ja schon wiederholt betont worden, dass das sterisch besonders gern verwertete Meyersche Esterifizierungsgesetz nicht auf einer geringen Beständigkeit

der Ester zweifach orthosubstituierter Benzoësäuren beruht, sondern nur auf der Langsamkeit der Esterbildung. Aus dieser aber ergiebt sich bei der grossen Unabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von konstitutiven Einflüssen eine ebenso geringe Zersetzungsgeschwindigkeit des fertigen Esters, also umgekehrt eine besonders grosse Beständigkeit.

Nun ist allerdings die räumliche Betrachtung in der glücklichen Lage, beide Thatsachen „erklären" zu können: zuerst lassen die beiden Schildwachen am Orthoplatze das Alkyl nicht hinein; ist es einmal aber darin, so lassen sie es nicht wieder heraus. Ähnliche Beispiele findet man mehrfach auch in dem vorliegenden Schriftchen; Kollisionen können je nach Bedarf die Reaktionen verhindern oder befördern. Eine solche Biegsamkeit des Erklärungsprinzips ist offenbar seiner Anwendung höchst förderlich, da es die Theorie allen denkbaren, ja sogar entgegengesetzten Erfahrungen anzupassen gestattet. *W. O.*

Kleiner Leitfaden der praktischen Physik von Fr. Kohlrausch XIX + 260 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1900. Preis gebunden M. 4.—.

In seinem Vorbericht legt der Verfasser dar, dass sein grösseres Werk in den vielen Bearbeitungen, die es erfahren hat, allmählich sich von dem ursprünglichen Zweke entfernt habe und aus einem Hilfsbuch für den Anfänger ein solches für den wissenschaftlichen Arbeiter geworden ist. Um daher für das ursprüngliche Bedürfnis wieder ein geeignetes Hilfsmittel zu schaffen, hat er unter sorgfältiger Berücksichtigung des Unterrichtszweckes das vorliegende kleinere Werk bearbeitet, welches so viel enthält, als dem Anfänger dienlich erscheint, und es ist das grössere Buch als eine Ergänzung zu dem kleinen gedacht.

Man muss dem Verfasser aufrichtigen Dank für diese Arbeit wissen, um so mehr, als das Buch, wie es ja hier ohnedies selbstverständlich war, durch seine Beschränkung auf den engeren Zweck um nichts weniger wissenschaftlich geworden ist. In der Vorrede äussert sich der Verfasser in so beherzigenswerter Weise über diesen Gegenstand, dass ich die fraglichen Stellen hersetze.

Nach der Bemerkung, dass viele der älteren elektrischen Messmethoden durch die Ausbildung der direkt zeigenden Instrumente der Technik entbehrlich geworden sind, fährt er fort: „Ich glaube aber, dass man auch auf diesem Gebiete gut thun wird, im Praktikum nicht nur die technisch abgeschlossenen Hilfsmittel zu gebrauchen, sondern auch solche, die den Arbeitenden zwingen, den Zusammenhang der gemessenen Grösse mit ihren Grundlagen zu erkennen. Dies festzuhalten, ist meines Erachtens überhaupt eine der wichtigsten Aufgaben. Zwischen dem, der wissenschaftlich denken lernen soll — und dies ist doch der Hauptzweck des Praktikums für die meisten Schüler — und dem, welchem es genügt, ein bestimmtes Gebiet so zu beherrschen, dass er darin arbeiten kann, besteht eine grundsätzliche Differenz. Mag als der letzte Zweck des Lernens teilweise mit Recht betrachtet werden, dass das Gelernte angewandt wird, so lässt sich gerade dieser Zweck grossenteils nur dadurch erreichen, dass das wissenschaftliche Denken gepflegt wird. Diesen Grundsatz muss das physikalische Praktikum festhalten, wenn er auch zur Zeit nicht überall bewusst anerkannt werden mag. Es kommt selten vor, dass der physikalische Unterricht seinen Zweck aus dem Grunde verfehlt, weil er zu wissenschaftlich betrieben wird. Natürlich muss die Auswahl des Stoffes dem Studienfach des Schülers und die Tiefe des Eindringens,

besonders auch mittels mathematischer Hilfsmittel, seinen Vorkenntnissen angemessen sein; aber in der Physik ist es auch der elementaren Behandlung nicht verwehrt, auf wissenschaftlichen Wegen zu bleiben. Aus eben diesem Grunde hat die Physik als allgemeines Bildungsmittel ihren unersetzlichen Wert.

Es gilt für den Unterricht nach meiner Erfahrung, oder ich darf wohl sagen, nach der Überzeugung aller Lehrer in diesem Fache dasselbe, wie für die Forschung selbst, welche gerade in den letzten Jahren die grössten, auch in das Leben tief eingreifenden Erfolge erzielt hat, wenn sie ihren Weg verfolgte, ohne Anwendungen direkt ins Auge zu fassen. Auch die Elektrotechnik hat ihren beispiellos raschen Entwickelungsgang, auf den sie mit Recht stolz ist, nicht nur der richtigen Erkenntnisse der praktischen Bedürfnisse und der Erfindungsgabe zu danken, sondern grossenteils dem Umstande, dass die physikalischen Gesetze ihres Gebietes in der Hauptsache fertig dastanden, und dass die Männer, welche das Gebiet praktisch bearbeiteten, wissenschaftlich geschult waren.

Die uneigennützige wissenschaftliche Erkenntnis, eines von den Gebieten, die auch auf die Unterstützung durch den nationalen Ehrgeiz stets sicher rechnen dürfen, ist nicht der einzige Träger der Kultur, aber sie gehört zu den vornehmsten Trägern, ein Wort, welches in diesem Zusammenhange keinen Anstoss erregen kann, denn jedem ist freigestellt, an wissenschaftlicher Forschung teilzunehmen.

Und zu den Hilfsmitteln, welche die Mitarbeit auf diesem Gebiete vorbereiten, gehört das physikalische Praktikum als ein wichtiger Bestandteil. Es soll freilich nicht nur der reinen Wissenschaft dienen, sondern es verfolgt auch unmittelbar praktische Zwecke; auch diese aber wird der Lernende um so erfolgreicher fördern, je mehr es ihm gelingt, die Aufgaben nicht nur nach ihrem Ziel, sondern vom wissenschaftlichen Standpunkt aus zu betrachten".

Dadurch, dass diese beherzigenswerten Worte einem Buche vorausgeschickt sind, welches in die Hand des Anfängers gelangt, werden sie ihren Segen in besonders weitem Umfange üben. *W. O.*

Aufgaben aus der Chemie und der physikalischen Chemie von P. Bräuer. 69 S. Leipzig, B. G. Teubner 1900. Preis kart. Mk. 1.40.

Der Verfasser hat eine grosse Anzahl von Aufgaben zusammengestellt, welche dem Schüler die Anwendung der chemischen Gesetze geläufig zu machen bestimmt sind. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass derartige Rechnungen in dem gewöhnlichen Universitätsunterricht viel zu wenig geübt werden; die kindliche Art, in welcher manche angesehene Lehrbücher z. B. die wenigen Aufgaben aus der Mischungsrechnung behandeln, die bei der gewöhnlichen analytischen Arbeit auftreten, ist ein Kennzeichen der durchschnittlichen Unsicherheit gegenüber den Ansätzen, die über eine einfache Proportionsrechnung hinausgehen.

Sicherheit im Rechnen ist bei den verwickelteren Aufgaben der physikalischen Chemie noch viel wichtiger, und so gehört zur Ausbildung des jungen Chemikers ein seminaristisches Rechenpraktikum nicht weniger, wie das experimentelle.

Die Aufgaben der vorliegenden Sammlung sind teils stöchiometrische, wie sie schon von jeher gebräuchlich sind, teils neue aus einigen Gebieten der allgemeinen Chemie, insbesondere der Elektrochemie und der Thermochemie. Für

die Einführung der letzteren hat man dem Verf. besonders dankbar zu sein. Auch die naheliegende Gefahr, im Interesse der blossen Rechenübung Probleme zu stellen, die praktisch kaum denkbar sind, ist meist glücklich vermieden. In dieser letzteren Beziehung kann allerdings erst eine ausgedehnte Laboratoriumspraxis das beste Material liefern.

Den lehrenden Kollegen, die sich für eine möglichst erfolgreiche Gestaltung des elementaren Unterrichts interessieren, wird daher die vorliegende Sammlung in mancher Beziehung wertvolles Material bringen. *W. O.*

Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie von K. Arndt. 32 S. Berlin, Mayer & Müller 1900.

Es sind in kürzester Gestalt die wichtigsten Sätze der allgemeinen Chemie zusammengestellt. Als Hilfsmittel beim Repetieren oder als Anhaltspunkt für die Selbstprüfung kann eine solche Sammlung ganz zweckmässig wirken; zum Studium ist sie natürlich nicht geeignet.

Die Durchsicht des Schriftchens hat ergeben, dass der Verfasser den Gegenstand beherrscht und daher gesundes und zuverlässiges Material geliefert hat. Auch die Auswahl, über welche ja die Meinungen sehr auseinandergehen können, kann gut geheissen werden. *W. O.*

Anleitung zur mikrochemischen Analyse von H. Behrens. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. XI + 242 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1899. Preis Mk. 6.—.

Die erste Auflage dieses vortrefflichen Werkes ist vor so kurzer Zeit (**16**, 754) angezeigt worden, dass an dieser Stelle auf das baldige Erscheinen der zweiten aufmerksam zu machen genügt. Dieser schnelle Verbrauch der ersten Auflage lässt hoffen, dass die mikrochemischen Methoden, um deren Entwickelung der Verf. so grosse Verdienste hat, schnell die weitere Verbreitung finden, welche sie so sehr verdienen. *W. O.*

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1899, dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. 54. Jahrgang, 2. Abteilung, Physik des Äthers. Red. von R. Börnstein. LIII + 984 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1899. Preis Mk. 34.—.

Mit Dank nimmt man den stattlichen Band in die Hand, in welchem die Forschungsergebnisse der Optik, Thermik und Elektrik zusammengefasst worden sind, und freut sich der ungestörten Regelmässigkeit, mit der dieser unentbehrliche Freund sich einstellt.

Während die einzelnen Berichte fast durchgängig zu loben sind, machen sich die Unzulänglichkeiten der benutzten Systematik, auf die schon bei früherer Gelegenheit aufmerksam gemacht werden musste, wiederholt geltend. Wie kommen Schmelzen und Erstarren in die Physik des Äthers, während Lösungen und chemische Gleichgewichte der Physik der Materie zugerechnet werden? Hier thut eine durchgreifende Reform not. *W. O.*

Über die Natur der elektrokapillaren Phänomene.

I.

Ihre Beziehung zu den Potentialdifferenzen zwischen Lösungen.

Von

S. W. J. Smith, M. A.[1]).

(Mit 15 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung.

Das Phänomen der Oberflächenspannung, welches an der Trennungsfläche zweier homogener Flüssigkeiten auftritt, kann angesehen werden als Folge einer derartigen Veränderung in der Verteilung des Stoffes der Flüssigkeiten in unmittelbarer Nähe der Trennungsfläche, dass die Energie von gegebenen Flüssigkeitsmengen grösser ist, wenn diese Mengen in der Nähe der Oberfläche sind, als wenn dieselben Mengen sich im homogenen Inneren der Flüssigkeiten befinden.

---

[1]) Aus den Philosophical Transactions A. **193** eingesandt vom Verf. und übersetzt von W. Böttger.

Die Spannung in der Oberfläche für die Längeneinheit wird daher ausgedrückt durch dE/dS, wo dE den Zuwachs der potentiellen Energie des Systems der beiden Flüssigkeiten bedeutet, welcher durch die Vergrösserung dS der Trennungsfläche zwischen denselben bedingt wird. Die Verteilung der Energie soll angesehen werden als unabhängig von möglichen elektrostatischen Einflüssen an der Trennungsfläche.

Es ist jedoch zweifellos häufig eine Potentialdifferenz von erheblichem Betrage an der Trennungsfläche zweier solcher Flüssigkeiten wie Quecksilber und einer wässerigen Lösung eines Salzes vorhanden. Es muss daher eine Trennung von entgegengesetzten Elektrizitäten an der Trennungsfläche stattfinden, und wir wollen annehmen, dass jene eine kondensatorartige Doppelschicht bilden. Diese Doppelschicht wird eine elektrostatische Oberflächenenergie bedingen, deren Wert wir ausdrücken können durch $E' = {}^1/_2 cS\pi^2$, wo c die Kapazität der Flächeneinheit der Doppelschicht und π die darauf befindliche Potentialdifferenz vorstellen. S bedeutet, wie oben, die Grösse der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten. Wird eine geringe Veränderung dieser Fläche dS vorausgesetzt, wobei die Potentialdifferenz auf der Doppelschicht durch eine äussere elektromotorische Kraft konstant gehalten werden soll, so ergiebt sich:

$$dE'/dS = {}^1/_2 c\pi^2.$$

Die Zunahme der potentiellen Energie des Systems mit Vergrösserung der Trennungsfläche der beiden Komponenten wird ein Vorgang sein, welcher unter der Bethätigung einer äusseren elektromotorischen Kraft zu erfolgen strebt, und dieselbe wird gleichwertig sein einer Kraft für die Längeneinheit, welche die Trennungsfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten zu vergrössern sucht.

Die beobachtete Oberflächenspannung wird somit sein:

$$\gamma = dE/dS - dE'/dS = \gamma_0 - {}^1/_2 c\pi^2,$$

worin γ_0 die Oberflächenspannung bedeutet, welche von der zuerst erwähnten nichtelektrischen Verteilung der Energie herrührt. Die Gleichung wird die Beziehung zwischen der beobachtbaren Oberflächenspannung und der Potentialdifferenz an der Quecksilberoberfläche darstellen.

Diese Theorie kann angesehen werden als die Helmholtzsche Auffassung der elektrokapillaren Phänomene. Lippmann fand, dass der grössere Teil der Kurve, welche die Beziehung darstellt zwischen der Oberflächenspannung und der zwischen die Pole eines Kapillarelektrometers geschalteten elektromotorischen Kraft (für eine bestimmte Konzentration der Schwefelsäure), annähernd eine Parabel ist, und es hatte daher den Anschein, dass c eine Konstante und unabhängig von



π sei. Aus den obigen Betrachtungen ergiebt sich nicht als notwendige Folge, dass c konstant ist; sondern, wenn die einzige Wirkung der Potentialdifferenz in der Erzeugung einer elektrostatischen Oberflächenenergie von der Grösse $\frac{1}{2}c\pi^2$ für die Einheit der Oberfläche bestände, müsste die beobachtete Oberflächenspannung einen maximalen Wert haben, wenn $\pi = 0$ ist, auch für den Fall, dass c veränderlich wäre. Die Annahme, dass die maximale Oberflächenspannung dem Werte 0 der Potentialdifferenz zwischen dem Quecksilber und der Lösung entspricht, ist in den letzten Jahren häufig bei Ableitung der Werte der Kontaktpotentialdifferenzen zwischen verschiedenen Elektroden und Elektrolyten zu Grunde gelegt worden. Es ist jedoch hervorzuheben, dass die beobachtete Veränderung nicht nur mit der Veränderung der Grösse $\frac{1}{2}c\pi^2$ in Zusammenhang zu stehen braucht. Die nichtelektrische Oberflächenenergie, welche gleich γ_0 ist, kann mit der Potentialdifferenz veränderlich sein. Mit einer Veränderung der Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen dem Quecksilber und der Lösung kann nicht nur eine Veränderung in der elektrostatischen Oberflächenenergie, sondern auch eine Veränderung in der Verteilung des Stoffes in der Nähe der Oberfläche verknüpft sein.

Wenn eine Veränderung der eben erwähnten Art in Betracht gezogen werden kann, dürfen wir offenbar die Erscheinungen nicht zurückführen auf eine gewisse nichtelektrische Verteilung, über welche eine elektrostatische Doppelschicht superponiert ist, welche keine andere Wirkung als die durch ihre elektrische Energie repräsentierte bedingt. Daher ist es nicht notwendig, dass die maximale Oberflächenspannung der Potentialdifferenz Null entspricht; denn die maximale Oberflächenspannung kann bedingt sein durch die Thatsache, dass nichtelektrische Wirkungen, welche die Änderung der Potentialdifferenz begleiten und die Oberflächenspannung zu verkleinern streben, ein Minimum passieren, wenn sich die Potentialdifferenz ändert, wobei dieses Minimum nicht notwendig der Potentialdifferenz Null entsprechen muss. Die Natur der möglichen nichtelektrischen Vorgänge, welche die Veränderung der Potentialdifferenz begleiten, soll später besprochen werden. Der erste Teil dieser Abhandlung enthält eine experimentelle Prüfung der Lippmann-Helmholtzschen Theorie.

Die Lippmann-Helmholtzsche Theorie der elektrokapillaren Phänomene.

Diese Theorie des Kapillarelektrometers umfasst thatsächlich zwei Hypothesen, von denen jede unabhängig geprüft werden kann. Die erste betrifft die Frage der Veränderlichkeit der Potentialdifferenz in der

Kapillare mit der an die Pole des Elektrometers geschalteten elektromotorischen Kraft, die zweite behandelt die Beziehung zwischen dieser Potentialdifferenz und der Oberflächenspannung zwischen dem Quecksilber und der Lösung.

1. Die erste Hypothese der Lippmann-Helmholtzschen Theorie.

Die erste Hypothese bezieht sich auf irgend eine elektrolytische Zelle mit zwei in eine leitende Flüssigkeit tauchenden polarisierbaren Elektroden. Wird eine elektromotorische Kraft (deren Grösse sich innerhalb gewisser, von der Natur der Elektroden und der Lösung abhängigen Grenzen bewegt) mit einer derartig beschaffenen Zelle in Verbindung gebracht, so kann während einer sehr kurzen Zeit ein beträchtlicher Stromfluss stattfinden; das System nimmt jedoch fast augenblicklich einen praktisch stationären Zustand an, in welchem nur ein sehr schwacher gleichförmiger Strom die Zelle durchfliesst. Der Wert dieses Stromes kann im allgemeinen vernachlässigt werden im Vergleich mit dem Strombetrag, welcher durch Division der angewendeten elektromotorischen Kraft durch den berechenbaren Widerstand des Elektrolyts ermittelt wird. Es wird daher angenommen, dass das Potentialgefälle in der Flüssigkeit im Vergleich zur Summe der Potentialänderungen in der Nähe der Elektroden vernachlässigt werden kann, und dass diese Summe der zugeschalteten elektromotorischen Kraft gleich ist. Dieses System ist thatsächlich vergleichbar einem Paare von Kondensatoren (wie sie an der Trennungsfläche zwischen Elektrode und Lösung angenommen werden), welche, gegeneinander geschaltet, durch einen Widerstand (den des Elektrolyts) verbunden sind. Die respektiven Kapazitäten werden für Elektroden desselben Stoffes in der gleichen Flüssigkeit proportional der Grösse der Berührungsfläche mit der Flüssigkeit gesetzt. Im Kapillarelektrometer wird somit die Kapazität der einen Elektrode im allgemeinen beliebig klein gegenüber derjenigen der anderen sein.

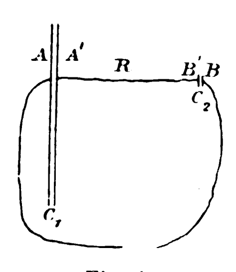


Fig. 1.

Es sollen AA' und BB' zwei Kondensatoren (von den Kapazitäten c_1 und c_2) vorstellen, deren Platten A' und B' durch einen Widerstand R verbunden seien, und deren äussere Platten A und B anfangs ebenfalls verbunden seien. Die Kondensatoren sollen geladen sein, und zwar sollen A und B das Potential Null, A' und B' das Potential π_n haben. Es soll dann eine elektromotorische Kraft π_e in den äusseren A und B verbindenden Kreis eingeschaltet werden, dessen Widerstand R' be-

tragen soll. π, π' und π'' sollen die schliesslichen Potentiale von A, A' und B', respektive, betragen — während B auf dem Potential Null gehalten werden soll. Es ist leicht zu beweisen, dass dann:

$$\pi_e = \left(\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2}\right)\int_0^\tau e\,dt,$$

worin das Integral den Betrag der Elektrizität ausdrückt, welche durch den Stromkreis während der Zeit τ geflossen ist, ehe das System seinen stationären Zustand angenommen hat. Somit ist:

$$\pi = \pi_e,$$

$$\pi' = (\pi_e - \pi_n) - \frac{1}{c_1}\int_0^\tau e\,dt$$

und:

$$\pi'' = \frac{1}{c_2}\int_0^\tau e\,dt - \pi_n = \pi'.$$

Ist der Kondensator AA' im Vergleich zu dem Kondensator BB' sehr gross, so können wir $\frac{1}{c_1}$ gegenüber $\frac{1}{c_2}$ vernachlässigen, so dass wir bekommen:

$$\pi'' = (\pi_e - \pi_n)$$

und:

$$\pi - \pi' = \pi_n.$$

Somit besteht die Wirkung der zugeschalteten elektromotorischen Kraft π_e in der Änderung der Potentialdifferenz des kleinen Kondensators von π_n in $\pi_e - \pi_n$, während die Anderung auf dem grossen Kondensator vernachlässigt werden kann.

Unter der Voraussetzung der Vollständigkeit der vermuteten Analogie sollten wir daher das Ergebnis haben, dass im Kapillarelektrometer die Änderung der Potentialdifferenz an der Kapillarelektrode gleichwertig wäre mit der Änderung der zwischen die Pole des Elektrometers geschalteten elektromotorischen Kraft. Die Analogie zwischen dem Kondensatorsystem und der elektrolytischen Zelle kann jedoch nicht vollständig sein. Im letzteren Falle ist die ursprüngliche Potentialdifferenz (welche $-\pi_n$ entspricht) nicht willkürlich, sondern stellt eine Gleichgewichtsbedingung für die Elektrode dar. Jeder auf die Änderung der „natürlichen" Potentialdifferenz $-\pi_n$ an der kleinen Elektrode gerichtete Vorgang — wobei die Zusammensetzung der Lösung in der Nähe der Elektroden praktisch konstant bleiben soll — muss im allgemeinen von einem „Depolarisationsstrom" begleitet sein, welcher die beständige Tendenz der „polarisierten" Elektrode vorstellt, die ursprüngliche Potentialdifferenz wieder anzunehmen. Wir können daher im endlichen stationären Zustand nicht $e = 0$, wie im Kondensatorsystem, setzen.

Der Einfluss der Depolarisation.

Unter der Annahme, dass der Einfluss der Depolarisation in der Erzeugung eines Potentialgefälles innerhalb des Elektrolyts nach dem Ohmschen Gesetze besteht, können wir die Natur und Grösse dieser Wirkung leicht erörtern. Wenn wir die obigen Bezeichnungen auf das Kapillarelektrometer anwenden, bekommen wir:

$$\pi_c - \pi = R'.f(\pi'')$$

und:

$$\pi' - \pi'' = R.f(\pi''):$$

wo der kontinuierliche Depolarisationsstrom als Funktion von π'' betrachtet wird, weil die Grösse des Stromes nur von dem Potentialgefälle an dieser Elektrode abhängen wird, wenn wir die Annahme machen, dass die Fläche der Kapillarelektrode konstant gehalten wird. Es ist nicht anzunehmen, dass der Depolarisationsstrom für eine beliebige Zeit konstant sein wird. Infolge der Konzentrationsänderung der Lösung in der Nähe der Elektrode, welche notwendig den Durchgang des Stromes durch den Elektrolyten begleitet, wird sich die Beziehung zwischen π'' und dem Depolarisationsstrome ändern; aber der Einfluss dieser Art wird stufenweise eintreten, und wir können den Depolarisationsstrom während einiger Zeit nach der Einschaltung von π_e als konstant ansehen. In der gleichen Weise wird der gesteigerte Einfluss des dauernden Stromes auf das Potentialgefälle an der grossen Elektrode nur stufenweise zu beobachten sein.

Durch Vereinigung der beiden obigen Gleichungen bekommen wir, wenn wir $\pi - \pi' = \pi_n$ setzen:

$$\pi'' + (R + R')f(\pi'') = \pi_e - \pi_n.$$

Es folgt daher (was auch auf andere Weise einleuchtet), dass der Einfluss der Depolarisation in einer langsameren Veränderung der Potentialdifferenz an der kleinen Elektrode als der zugeschalteten elektromotorischen Kraft bestehen würde. Ehe man über die erste Hypothese hinaus an die quantitative Prüfung der Zweckmässigkeit der zweiten Hypothese, welche die Beziehung zwischen der Potentialdifferenz und der Oberflächenspannung betrifft, herantreten kann, ist es deshalb erforderlich, zu bestimmen, ob der Einfluss der Depolarisation unter irgend welchen Umständen bemerklich werden kann.

Die Grösse dieses Einflusses wird von dem Werte des Gliedes $(R + R').f(\pi'')$ abhängen. Der innere Widerstand, R, wird natürlich durch die Natur des angewendeten Elektrolyts, den inneren Querschnitt der Kapillare und den Abstand des Quecksilbermeniskus von dem Ende der Kapillare bestimmt sein. Der Wert kann etwa zwischen 50000 und 100000 bis zu einer Million oder mehr Ohm schwanken, so dass,



unter gewöhnlichen Verhältnissen der äussere Widerstand, R', im Vergleich zu R vernachlässigt werden kann. Der Wert von π'' wird von der Grösse des Quecksilbermeniskus abhängen. Es wird deshalb möglich sein, in einem gegebenen Elektrometer den Wert von $R.f(\pi'')$ für eine bestimmte Lösung zu verändern und (durch Vergleich der Kurven für zwei verschiedene Stellungen des Meniskus) festzustellen, ob die Gestalt der Kurve erheblich durch diese Veränderung beeinträchtigt wird. Andererseits kann der Einfluss direkt beobachtbar und messbar gemacht werden durch Einschalten eines sehr grossen Widerstandes in den äusseren Stromkreis, so dass, obgleich $f(\pi'')$, und sogar $R.f(\pi'')$ sehr klein sein können, $R'.f(\pi'')$ einen leicht beobachtbaren Wert haben wird.

Experimentelle Bestimmung der Grösse des depolarisierenden Einflusses.

Ich habe die letztere Methode befolgt, und die nachstehenden Versuche sollen eine Erläuterung derselben geben. Der hohe Widerstand bestand in Graphitstrichen auf Ebonit und hatte bei den in Frage stehenden Versuchen einen Wert von annähernd 10 Megohm. Die Anordnung war dieselbe wie in der Zeichnung (Fig. 2).

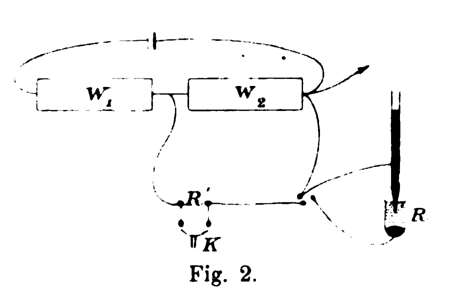


Fig. 2.

Der Graphitwiderstand konnte aus dem Stromkreis durch den Schlüssel K ausgeschaltet werden. Für jede zugeschaltete elektromotorische Kraft wurde die direkte Beobachtung mit Ausschaltung von R' im Stromkreise vorgenommen. Die Ergebnisse für eine Lösung von Schwefelsäure werden in Fig. 3 (S. 440) dargestellt. Die Ordinaten sind die Beobachtungen der Kuppe der Quecksilbersäule des Elektrometers, und die Abscissen geben die Werte der gestöpselten Widerstände des Widerstandskastens W_2 an. 1000 Ohm entsprechen ungefähr 0·28 Volt. Diese Depolarisationsversuche sind im Juni 1896 mit einem Elektrometer von etwas anderer Beschaffenheit als das weiter unten beschriebene ausgeführt worden[1]).

[1]) Diese Versuche wurden in einer dem Trinity College, Cambridge, im August 1896 vorgelegten Dissertation beschrieben. Ich habe seitdem gefunden, dass auch Wiedeburg den Einfluss der Depolarisation theoretisch angegeben hat (Wied. Ann. **59**. 742. 1896). Wiedeburgs Schlussfolgerung über die mögliche Grösse des depolarisierenden Einflusses wird durch die in dieser Arbeit angeführten ex-



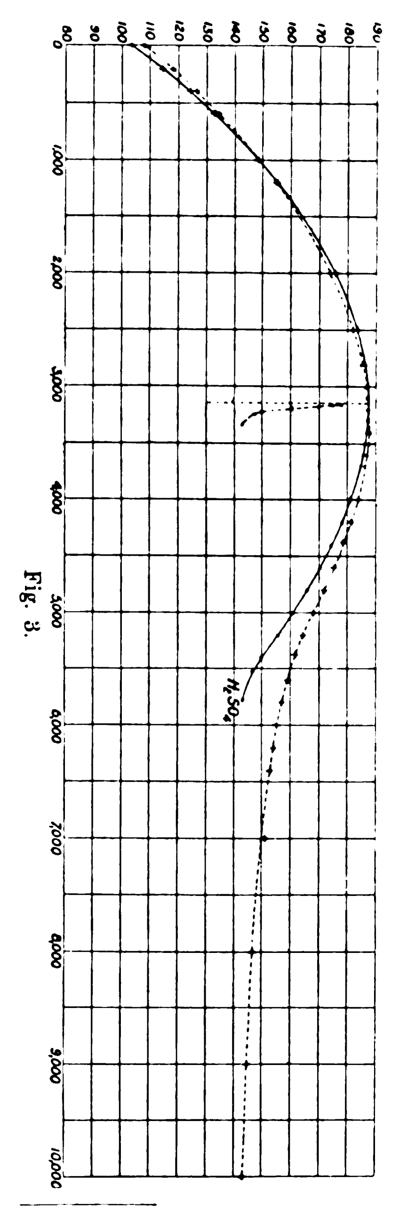


Fig. 3.

Die Methode der Bestimmung der Elektrometerkurve und der Grad ihrer Genauigkeit werden später besprochen werden.

Die punktierte Kurve stellt die indirekte, die ausgezogene dagegen die gewöhnliche Kapillarkurve dar. Anscheinend ist speziell bei diesem Versuche infolge einer zufälligen Ursache (wie etwa wegen verschiedener Reinheit des Quecksilbers der grossen und kleinen Elektrode) die „natürliche" Potentialdifferenz an der kleinen Elektrode erheblich von derjenigen an der grossen Elektrode verschieden. Infolgedessen nahm die Oberflächenspannung an der kleinen Elektrode unmittelbar nach Unterbrechung der Verbindung zwischen ihr und der grossen Elektrode zu. Dies ist, wie ich später beobachtet habe, ein Einfluss, welcher ausgeschaltet werden kann, wenn auf die Reinheit des Quecksilbers und auf die gleichförmige Konzentration der Lösung in gebührender Weise Gewicht gelegt wird. In diesem Falle beeinträchtigt die Erscheinung nicht die Schlussfolgerungen, sondern vermehrt thatsächlich das an diese Beobachtung sich anschliessende Interesse. Wurden die Elektroden durch einen kurzen Draht geschlossen, so war die Oberflächenspannung anders, als wenn sie durch den Graphitwiderstand verbunden waren. Die Beobachtung wurde in letzterem Falle nicht erheblich beein-

perimentellen Ergebnisse nicht gestützt. Beispielsweise nimmt er einen Potentialfall von etwa 0·25 Volt in der Lösung des Elektrometers (infolge des Depolarisationsstromes) als möglich an, wenn die Oberflächenspannung den Maximalwert an der Kapillarelektrode in einem mit einer Normallösung von Kaliumjodid beschickten Elektrometer hat, um gewisse, später erwähnte Resultate mit der gewöhnlichen Lippmann-Helmholtzschen Theorie in Einklang zu bringen. Der thatsächlich

trächtigt durch Umkehrung des Widerstandes, woraus geschlossen werden konnte, dass der Graphit keine erhebliche elektromotorische Kraft bewirkte.

Zuerst geben die indirekten Beobachtungen für eine gegebene äussere elektromotorische Kraft höhere Werte der Oberflächenspannung als die der direkten. Die Kurven schneiden sich bei einer etwa 0·28 Volt entsprechenden elektromotorischen Kraft, so dass für diese elektromotorische Kraft die vom Quecksilber angenommene Oberflächenspannung dieselbe ist, gleichviel ob die elektromotorische Kraft direkt oder durch einen sehr grossen Widerstand zugeschaltet ist. Es kann daher, wenn die Oberflächenspannung in der Kapillare gerade diesen Wert hat, kein bemerklicher dauernder Strom durch das Elektrometer gehen. Es wurde festgestellt, dass die fragliche Oberflächenspannung praktisch identisch war mit derjenigen, welche der Kapillare zukam, wenn das Elektrometer von dem anderen Teile des Apparates losgelöst war, — die Elektroden also auch nicht verbunden waren. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Oberflächenspannung der natürlichen Potentialdifferenz entspricht, und die Bedeutung des Verschwindens des Depolarisationsstromes wird sofort klar.

Der horizontale Abstand zwischen zwei derselben Oberflächenspannung entsprechenden Punkten (von denen sich auf jeder Kurve einer befindet) ist ein Mass für die Depolarisation an der kleinen Elektrode, wenn an dieser die Potentialdifferenz den der gegebenen Oberflächenspannung entsprechenden Wert hat. Der wirkliche Wert des Stromes ist gleich dem Quotienten des in Ohm ausgedrückten Graphitwiderstandes in den (in Volt gemessen) horizontalen Abstand.

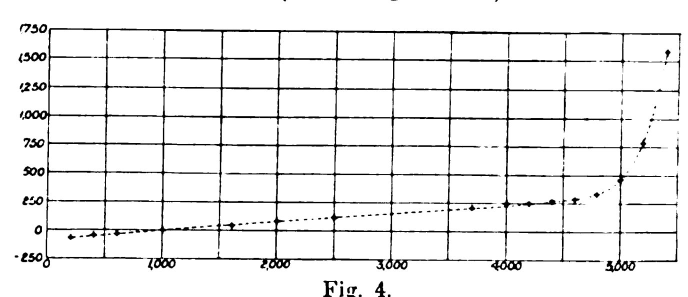


Fig. 4.

Die Kurve in Fig. 4 giebt eine Darstellung der Veränderlichkeit des Depolarisationsstromes mit der äusseren zugeschalteten elektro-

beobachtete Depolarisationsstrom für eine KJ-Lösung ist erheblich kleiner als der, welcher zur Stütze der Vermutung von Wiedeburg angenommen werden muss, und ausserdem stehen die später angegebenen Beziehungen in Widerspruch mit seiner Auffassung.

motorischen Kraft. Augenscheinlich ist die Depolarisation für ein beträchtliches Bereich ungefähr dem Betrage der Abweichung der Potentialdifferenz an der kleinen Elektrode von ihrem natürlichen Werte proportional. Die zu jedem Punkte dieser Kurve gehörige Ordinate ist der horizontale Abstand zwischen einem gegebenen Punkte auf der direkten Kurve und dem entsprechenden Punkt auf der indirekten Kurve; die Abscisse ist dieselbe wie die des gegebenen Punktes der direkten Kurve. Da jede dieser Kurven eine maximale Ordinate hat, so schneiden sie sich ein zweites Mal. In der Nähe der Maxima sind die horizontalen Abstände zwischen den Kurven nicht mit grosser Genauigkeit bestimmbar, aber der allgemeine Charakter der Depolarisationskurve ist ersichtlich. Die vertikale punktierte Linie in Fig. 3 ist möglichst genau durch den höchsten Punkt der Kapillarkurve gelegt. Unmittelbar rechts neben dieser Linie ist eine punktierte Kurve. Die für die Bestimmung dieser Kurve nötigen Punkte sind durch Halbierung der zwischen den Punkten gleicher Oberflächenspannung auf der direkten Kurve gezogenen horizontalen Verbindungslinien erhalten worden. Betrachten wir daher irgend eine horizontale Linie, so bedeutet der Abstand zwischen der vertikalen und der oben erwähnten punktierten Linie den Betrag, um welchen ein Punkt auf dem absteigenden Ast von der auf die vertikale Axe bezogenen symmetrischen Lage mit dem entsprechenden Punkte auf dem ansteigenden Ast abweicht. Die ganze Kurve giebt daher eine Anschauung dafür, wie der absteigende Ast der Kapillarkurve von der Symmetrie mit dem ansteigenden Teile mit Bezug auf eine vertikale durch den Punkt der grössten Oberflächenspannung gelegten Axe abweicht. Der innere Widerstand des für diese Versuche angewendeten Elektrometers betrug jedenfalls weniger als 100000 und wahrscheinlich nicht viel mehr als 50000 Ohm. Der Einfluss der Depolarisation auf die Gestalt der Kurve, welcher auf den inneren Widerstand des Elektrometers zurückzuführen ist, beträgt daher zwischen 0,5 bis 1 % von dem entsprechenden Einfluss des äusseren Widerstandes von 10000000 Ohm. Aus einer Betrachtung des horizontalen Abstandes zwischen den ansteigenden Ästen der direkten und indirekten Kurve sehen wir daher, dass der (auf den inneren Widerstand fallende) depolarisierende Einfluss auf dem ansteigenden Teile der direkten Kurve, als innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit liegend, vernachlässigt werden kann.

Der ansteigende Teil kann daher als vorwiegend unabhängig von Depolarisation angesehen werden. Aus der Gestalt der indirekten Kurve geht jedoch hervor, dass der Depolarisationsstrom auch nach Überschrei-

tung des Maximums zunimmt, und dass eventuell der Betrag der Zunahme sehr beträchtlich wird. Es ist aus den Kurven ferner ersichtlich, dass der Betrag der Abweichung des absteigenden Astes der direkten Kurve von der Symmetrie demjenigen sehr ähnlich ist, um welchen der Polarisationsstrom zunimmt. Es ist daher sehr wohl möglich, dass die Abweichung von der Symmetrie auf Depolarisation zurückzuführen ist.

Um zu entscheiden, ob die Depolarisation die einzige Ursache der beobachteten Abflachung der direkten Kurve ist, war eine genaue Kenntnis des Verhältnisses zwischen dem Graphitwiderstand und dem inneren Widerstand des Elektrometers erforderlich. Eine annähernde Kenntnis dieses Verhältnisses ist aber vollständig hinreichend, um zu zeigen, dass die Depolarisation sogleich die Gestalt der Kurve verändern muss. Beispielsweise beträgt der horizontale Abstand zwischen dem direkten und dem indirekten absteigenden Ast für die Oberflächenspannung 150 nicht weniger als 64 Teilstriche (siehe Fig. 3), was einer Potentialdifferenz von 1600 ($= 1{\cdot}6 \times 0{\cdot}28$ Volt) entspricht und selbst, wenn der Elektrometerwiderstand nicht über 50000 Ohm beträgt, wird der Einfluss des letzteren in einer Verschiebung der direkten Kurve nach rechts um ein Drittel eines horizontalen Teilstriches — um einen kaum bemerklichen Betrag — infolge eines Potentialgefälles im Inneren des Elektrometers bestehen. Da die thatsächlich beobachtete Veränderung erheblich grösser ist als die obige, ist es wahrscheinlich, dass die Abflachung in dem oberen Teile der Kurve nicht allein auf Depolarisation zurückgeführt werden kann. Dies wird durch Betrachtung der Kurve für einen Stoff wie Chlorwasserstoffsäure (in welchem Falle der ansteigende Teil sehr viel steiler als der absteigende ist) noch wahrscheinlicher gemacht.

Fig. 5 (S. 444) stellt einen Teil eines anderen Paares von einer direkten und indirekten Kurve dar, welche zeigt, wie die Depolarisation anwächst, wenn das Zeichen der zwischen die Pole des Elektrometers geschalteten Potentialdifferenz umgekehrt wird. Um darzulegen, wie sich die Depolarisation bei kathodischer Polarisation der kleinen Elektrode mit der Natur des Kations verändert, sind (entsprechende) Kurven für eine verdünnte Lösung von Kaliumhydroxyd in Fig. 6 (S. 444) angegeben.

Die Kurven ergeben in diesem Falle, dass für eine gegebene Oberflächenspannung die Depolarisation sehr viel kleiner ist, als wenn das Kation Wasserstoff von derselben Ordnung der Konzentration ist. Bekanntlich hängt ja die Depolarisation in einer elektrolytischen Zelle nicht nur von der chemischen Natur der Ionen, sondern auch von ihrer Konzentration in der Lösung ab. Dies kann durch die obige Methode leicht ersichtlich gemacht werden.



Es ist klar, dass für die erwähnte Lösung von Kaliumhydroxyd innerhalb des Bereichs des Versuchs der Einfluss der Depolarisation auf die direkte Kurve vernachlässigt werden kann. Dasselbe kann von der Mehrzahl der später zu betrachtenden Lösungen gesagt werden.

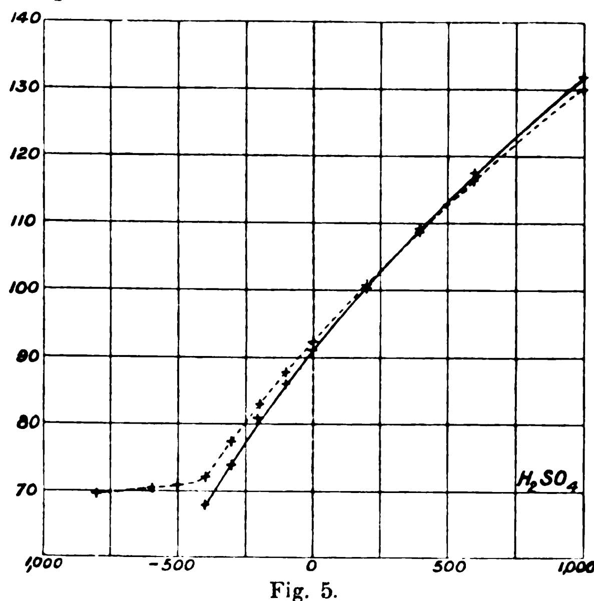


Fig. 5.

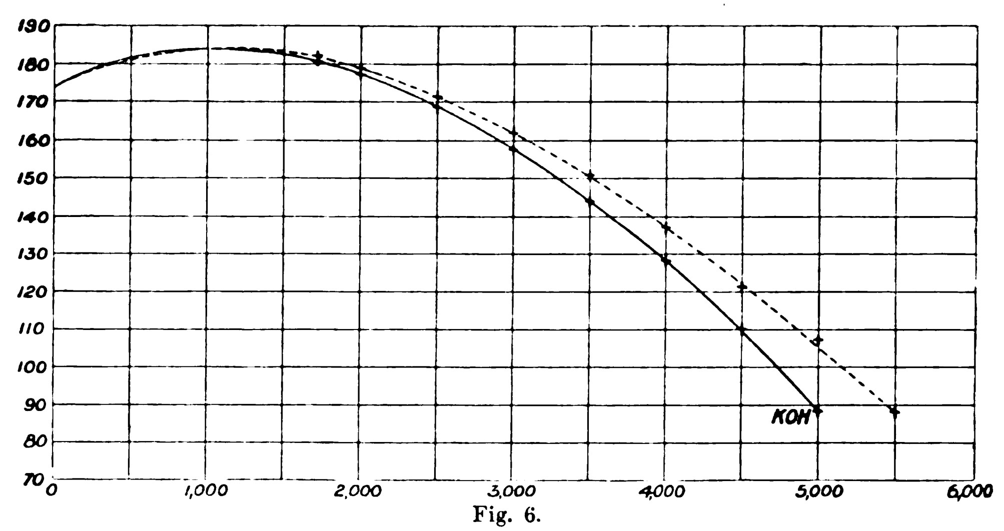


Fig. 6.

2. Die zweite Hypothese der Lippmann-Helmholtzschen Theorie.

Die zweite Hypothese der Helmholtzschen Auffassung der Elektrokapillarkurven ist auf die Annahme gestützt, dass der elektrische Ein-

fluss auf die Oberflächenspannung ein rein elektrostatischer ist, welcher für eine gegebene Potentialdifferenz von der Kapazität der Elektrode für die Einheit der Oberfläche abhängt. Es wird vorausgesetzt, dass die Kapazität für die Flächeneinheit im allgemeinen von der chemischen Natur der Lösung, mit welcher das Elektrometer beschickt ist, unabhängig ist. Aus der angenähert parabolischen Gestalt eines beträchtlichen Teiles von einigen der Kurven wird nach der Theorie von Helmholtz nicht nur die Ansicht hergeleitet, dass in dem betrachteten Bereich die Kapazität für die Einheit der Oberfläche konstant ist, sondern es ist dadurch auch die Möglichkeit für die Berechnung des Wertes dieser Kapazität gegeben. Unter der Annahme, dass die Induktionskapazität des Dielektrikums der Doppelschicht gleich der Einheit sei, ist nach jener Theorie eine Schätzung der Entfernung zwischen den parallelen Ladungen, welche die Doppelschicht bilden, möglich. Der Umstand, dass die auf diese Weise berechnete Entfernung von derselben Grössenordnung ist wie molekulare Abstände, welche mit Hilfe anderer Beziehungen berechnet sind, bildet keine Stütze für die Richtigkeit der Helmholtzschen Ansicht. Denn der so berechnete Abstand zwischen den Schichten könnte um einen ziemlichen Betrag grösser sein, ohne in Widerspruch zu kommen mit anderen Daten, welche molekulare Entfernungen betreffen. Es ist, mit anderen Worten, a priori kein Einwand gegen eine Auffassung zu erheben, welche voraussetzt, dass die Kapazität für die Einheit der Oberfläche thatsächlich kleiner sein könne, als der Helmholtzschen Annahme entspricht[1]). Wäre jene Annahme richtig, so würde die elektrostatische Wirkung nicht zureichend sein, um die beobachtete Veränderung der Oberflächenspannung zu begründen. Wenn man die Potentialdifferenz annimmt, so ist an der Existenz der elektrostatischen Schicht kaum zu zweifeln; es ist vielmehr nur die relative Wichtigkeit des Einflusses, welche erörtert werden soll. Abgesehen von der elektrostatischen Wirkung wird nach der Helmholtzschen Auffassung vorausgesetzt, dass die Natur des Überganges von der Lösung zum Quecksilber (für ein beträchtliches Gebiet) unabhängig von der Potentialdifferenz und der Natur der Lösung ist.

Aus einigen bekannten Beobachtungen geht hervor, dass es Fälle giebt, für welche diese Annahme nicht zutreffen kann. Es giebt viele Thatsachen, welche zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass es für eine gegebene Potentialdifferenz eine entsprechende Zustandsbedingung (teils physikalischer, teils chemischer Art, welche von Warburg dargelegt

[1]) Warburg, Wied. Ann. **41**, 1 (1890).

worden ist) des Raumgebildes giebt, welches einerseits durch Quecksilber, andererseits durch die praktisch homogene Lösung begrenzt wird. Es leuchtet ein, dass die Oberflächenspannung von der Natur des Überganges durch die Oberflächenschicht abhängen wird. Die Art des Überganges soll nun von der chemischen Natur der Lösung und der Potentialdifferenz auf der Fläche, durch welche der Übergang stattfindet. abhängen. Nach dieser Auffassung werden der elektrostatische Einfluss und die Art des Überganges für eine gegebene Lösung durch die Potentialdifferenz bestimmt sein, und daher wird die Oberflächenspannung durch die Potentialdifferenz gegeben sein. Es bleibt noch zu erörtern, wie die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und der Potentialdifferenz von der chemischen Natur und der Konzentration der Lösung abhängt.

Es benötigt jetzt kaum, die Gründe gegen die zweite Hypothese der Helmholtzschen Theorie des Elektrometers auseinander zu setzen; aber ich werde mich bemühen, durch Betrachtung von Beobachtungen der Art, dass dieselben geeignet sind, die grössten Zweifel an der Theorie zu erzeugen, darzulegen, dass die erste Hypothese zu Ergebnissen führt, welche sich mit den Thatsachen in gutem Einklang befinden, und deshalb nicht aufgegeben zu werden braucht, selbst wenn die Unhaltbarkeit der zweiten nachgewiesen werden sollte.

Zusammenhang zwischen der Lippmann-Helmholtzschen Theorie und anderen Theorien der elektrokapillaren Phänomene.

Es ist wohl zweckmässig, die Beziehung zu beleuchten, in welcher derartige Ergebnisse zur Warburgschen Theorie stehen, welche vielleicht ausser der Theorie von Helmholtz am meisten benutzt wird. Streng genommen handelt die Warburgsche Theorie nur vom ansteigenden Teile der Kurve. Es wird danach die Zunahme der Oberflächenspannung der Verminderung der Konzentration des Quecksilbersalzes in der Nähe des Kapillarmeniskus zugeschrieben. Nach Warburg besteht der Einfluss einer zwischen die Pole eines Elektrometers geschalteten elektromotorischen Kraft in der Umwandlung desselben in eine Art Konzentrationskette. Vermutlich ist die elektromotorische Kraft dieser Zelle teilweise auf eine Potentialdifferenz innerhalb des Elektrolyts zurückzuführen. Die Schlüsse, welche später gezogen werden, stehen in Zusammenhang mit Beobachtungen der absteigenden Teile von Kapillarkurven, welche in der Regel viel bestimmter und viel genauer messbar sind als die aufsteigenden Gebiete; die Resultate sind jedoch augenscheinlich mit der Warburgschen Theorie auf eine einfache Weise

nicht in Einklang zu bringen, wenn nicht die Annahme gemacht wird, dass der Konzentrationsstrom innerhalb des Elektrolyts für ganz verschiedene Flüssigkeiten, wenn dieselben in sehr verschiedenem Grade polarisiert werden, gleich sei. G. Meyer[1]) hat die Warburgsche Theorie dieser Phänomene zu vervollständigen gesucht, indem er annimmt, dass die absteigenden Teile der Kurve durch die Bildung eines Amalgams zwischen dem Quecksilber und dem die Kationen der Lösung bildenden Metalle bedingt werden, während Luggin[2]) zu zeigen versucht hat, dass der absteigende Ast der Kurve dann wegfällt, wenn die Lösung keinen Wasserstoff enthält. Die experimentelle Begründung, welche zu Gunsten dieser Ansichten beigebracht werden kann, hat hauptsächlich qualitativen Charakter. Eine eingehende Untersuchung der quantitativen Beziehung zwischen den Kapillarkurven für verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyts zeigt, dass sich Schwierigkeiten ergeben in der quantitativen Ausdehnung der Ansicht, dass die Oberflächenspannung in dem absteigenden Teile nur von der Konzentration des Amalgams auf der Elektrodenoberfläche abhängt.

Während es jetzt unnötig ist, die Natur dieser Schwierigkeiten zu behandeln, da dieselben nicht in unmittelbarer Beziehung zu den zuerst besprochenen Versuchen stehen, so soll hervorgehoben werden, dass wenn die erste Hypothese der Helmholtzschen Theorie berechtigt ist, es möglich ist (mittels der Kapillarkurven), die Beziehung zwischen der Änderung der Potentialdifferenz an der Kapillarelektrode und der Natur und der Konzentration des Elektrolyts zu verfolgen. Wahrscheinlich kann nur durch die Untersuchung der Beziehung zwischen diesen Grössen der Wert von Kapillarkurven, als eine Methode zur Bestimmung von „Einzelpotentialdifferenzen" in Voltaschen Phänomenen, genau präzisiert werden.

Die Abweichung zwischen der Lippmann-Helmholtzschen Theorie und der Nernst-Planckschen Theorie der Potentialdifferenzen zwischen Lösungen.

Das aus der Helmholtzschen Theorie hergeleitete Ergebnis, dass die elektromotorische Kraft, welche an den Polen eines Kapillarelektrometers angebracht werden muss, damit das Quecksilber der Kapillarelektrode das Maximum seiner Oberflächenspannung erreicht, gleich ist der natürlichen Potentialdifferenz zwischen der grossen Elektrode und der

[1]) Wied. Ann. **45**, 508 (1892).
[2]) Diese Zeitschr. **16**, 677 (1896).

Lösung, ist so zwingend, wenn es zutrifft, dass diese elektromotorische Kraft für eine grosse Zahl von Lösungen beobachtet worden ist. ist jedoch unmöglich, unmittelbar den Wert der so gefundenen Zahlen zu prüfen, da bisher, wenn wir die Tropfelektrodenmethode (auf welche wir später zurückkommen werden) ausnehmen, kein anderes unabhängiges Mittel zur Bestimmung von Einzelpotentialdifferenzen gefunden worden ist.

Wir können wohl Zellen des Typus

$$Hg \mid M_1 X_1 \parallel M_2 X_2 \mid Hg$$

kombinieren und deren Spannung bestimmen, wobei $M_1 X_1$ und $M_2 X_2$ sich auf zwei Lösungen beziehen, welche im Kapillarelektrometer untersucht worden sind, aber die gefundene elektromotorische Kraft kann nicht zur Prüfung der Helmholtzschen Theorie des Elektrometers benutzt werden, wenn wir nicht den Wert der Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen kennen.

Der Stand unserer Kenntnisse der Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten ist nicht befriedigend. Vor einigen Jahren hat jedoch Nernst[1]) vom Standpunkte der Dissociationshypothese eine theoretische Untersuchung für den Fall gegeben, in welchem die beiden Flüssigkeiten Lösungen desselben Salzes aber von ungleicher Konzentration sind. Planck[2]) hat die Untersuchung auf den Fall ausgedehnt, in welchem die Flüssigkeiten Lösungen verschiedener Salze sind. In vielen Fällen stimmten die experimentell gefundenen Werte sehr gut mit den berechneten überein, aber es ist hervorzuheben, dass bei den Versuchen die Potentialdifferenzen zwischen den Flüssigkeiten nur einen Teil der wirklich gemessenen darstellten. Es ist beim Prüfen der Formel beispielsweise an zwei Lösungen von Kaliumchlorid von verschiedenen Konzentrationen notwendig, eine neue Hypothese einzuführen, um den Unterschied des Potentials zwischen Quecksilber, überschichtet mit Kalomel, und der stärkeren Lösung und des Potentials des mit Kalomel bedeckten und mit der verdünnten Lösung in Berührung stehenden Quecksilbers zu berechnen[3]). Um eine Vorstellung von der Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten zu geben, sind einige Zahlen für Lösungen von Kaliumchlorid angeführt. In der ersten Kolumne sind Konzentrationen in Gramm-

[1]) Diese Zeitschr. **4,** 129 (1889).

[2]) Wied. Ann. **39,** 161 (1890) und **40,** 561 (1890); vgl. auch Negbaur, Wied. Ann. **44** 737, (1891).

[3]) Nernst, Diese Zeitschr. **4,** 129 (1889).

äquivalenten im Liter, in der zweiten die beobachteten elektromotorischen Kräfte von Zellen des Typus:

$$Hg \mid \underset{\text{verdünnt}}{HgCl\ KCl} \parallel \underset{\text{konzentriert}}{KCl\ HgCl} \mid Hg$$

und in der dritten die berechneten Werte angegeben.

Konzentrationen g-Äquivalente im Liter	Beobachtete elektromotorische Kräfte	Berechnete elektromotorische Kräfte
3·0 und 0·5	0·0443 Volt	0·0402 Volt
1·0 „ 0·1	0·0533	0·0525
0·5 „ 0·1	0·0359	0·0367
0·1 „ 0·05	0·0162	0·0162
0·1 „ 0·02	0·0387	0·0380
0·1 „ 0·01	0·0545	0·0548
0·05 „ 0·01	0·0387	0·0384

Diese Beobachtungen stellen einen Teil von Versuchen vor, welche später beschrieben werden sollen.

Es sollen in einer Zelle des Typus

$$Hg \mid M_1 X_1 \parallel M_2 X_2 \mid Hg$$

π_{n_1} und π_{n_2} die respektiven Potentialdifferenzen zwischen Quecksilber und den Lösungen (berechnet nach der Helmholtzschen Theorie des Kapillarelektrometers) und π_{12} die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten und π_e die beobachtete elektromotorische Kraft der Zelle bedeuten, dann würden wir haben:

$$\pi_e = \pi_{n_1} - \pi_{n_2} + \pi_{12}.$$

Rothmund hat Elemente dieses Typus untersucht und die Werte von π_e, π_{n_1} und π_{n_2} für eine Anzahl verschiedener Lösungen bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt die Ergebnisse von einigen seiner Versuche:

$M_1 x_1$	$M_2 x_2$	π_e	π_{n_2}	π_{n_2}	$\pi_e - (\pi_{n_1} - \pi_{n_2})$
norm. KCl	norm. KJ	0·349	0·560	0·437	0·226
norm. KCl	norm. $KCNS$	0·172	0·560	0·534	0·146
norm. Na_2S	norm. KCl	1·006	0·560	— 0·030	0·416

Er schätzt den möglichen Fehler in der Bestimmung von π_{n_1} und π_{n_2} aus den Kurven nicht grösser als 0·01 Volt[1]).

Nernst[2]) sagt mit Bezugnahme auf solche Versuche: „Während daher die Helmholtzsche Hypothese der Elektrokapillarität mit der osmotischen Theorie in guter Übereinstimmung steht . . . was die quali-

[1]) Rothmund, Diese Zeitschr. 15, 1 (1894).

[2]) Nernst, Wied. Ann. 58, Beilage (1896).

tative Seite des Phänomens betrifft, kommen wir auf bedenkliche Widersprüche, sobald wir quantitative Vergleiche anstellen. Die elektrokapillare Methode der Messung von Kontaktpotentialen ergiebt Resultate, welche in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

$HCl \mid H_2SO_4$	0·025	0·010
$KCl \mid HCl$	0·022	0·028
$KCl \mid KCNS$	0·161	0·000
$KCl \mid KJ$	0·247	0·000
$KCl \mid Na_2S$	0·419	0·000

Kolumne 1 enthält die Formeln der Stoffe, deren Lösungen untersucht wurden, Kolumne 2 die nach der Theorie des Elektrometers von Helmholtz abgeleiteten Potentialdifferenzen zwischen denselben und Kolumne 3 die Werte derselben nach der osmotischen Theorie berechneten Potentialdifferenzen. Die Unterschiede sind gross und nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen.“

Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumjodid.

1. Die Potentialdifferenz zwischen gleich konzentrierten Lösungen.

Die Versuche zeigen, dass die Helmholtzsche Theorie des Elektrometers und die Berechnung der Potentialdifferenzen zwischen Lösungen von Nernst und Planck nicht übereinstimmend sein können. Während viele Thatsachen zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass die Nernst-Plancksche Formel den quantitativen Ausdruck für die Potentialdifferenzen zwischen zwei Lösungen darstellt, giebt es eine aus der Hypothese geleitete Folgerung, welcher grösseres Gewicht beizumessen ist, als irgend einer der anderen, da dieselbe aus jeder Form der Diffusionshypothese zu folgen scheint. Dieselbe ist das Ergebnis, dass die Potentialdifferenz zwischen gleich konzentrierten Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumjodid so klein ist, dass dieselbe bei Messungen des Typus, welcher für uns in Betracht kommt, gleich Null gesetzt werden kann.

Kohlrausch hat die elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen von KCl und KJ für verschiedene Verdünnungsgrade bestimmt, und es ergiebt sich aus einer Durchsicht seiner Zahlen, dass der relative Betrag der Ionisation in gleich konzentrierten Lösungen der beiden Salze als gleich betrachtet werden kann, wenn die Lösungen nicht mehr als 0·01 g-Moleküle im Liter enthalten ($^1/_{100}$-normal). Selbst wenn ein Mol in zwei Litern gelöst ist, unterscheiden sich die Koëffi-

zienten etwa nur um 2 %[1]). Ferner sind nach den neuesten Ergebnissen die Ionengeschwindigkeiten von Chlor und Jod praktisch übereinstimmend[2]). Es werden deshalb, wenn verdünnte Lösungen von *KCl* und *KJ* von gleicher Konzentration in Berührung gebracht werden, die Kaliumionen nicht das Bestreben haben, zu diffundieren, während die Chlor- und Jodionen mit gleicher Geschwindigkeit durch die gemeinsame Berührungsfläche zu diffundieren suchen werden. Auf die Ionenhypothese fussend, können wir daher jedenfalls annehmen, dass keine Kräfte, welche die Elektrizitätsmengen in der Volumeinheit zu ändern suchen, an der Trennungsfläche wirksam sind, und dass daher keine Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten auftreten wird.

2. Die Beschaffenheit der Elektrokapillarkurven für dieselben Lösungen.

Aus dem oben angeführten Grunde habe ich die Beziehung zwischen den Kapillarkurven für *KCl* und *KJ* eingehend untersucht, um weiterhin das Ergebnis der Hypothese, dass die Potentialdifferenz zwischen gleich konzentrierten Lösungen von *KCl* und *KJ* Null ist, zu bestätigen.

a. Allgemeiner Charakter von Kapillarkurven.

Das Verhalten des Meniskus im Kapillarelektrometer ist im allgemeinen im „ansteigenden" Teile sehr verschieden von demjenigen im absteigenden Gebiete. Im ansteigenden Ast ist das Quecksilber häufig träge, und die Oberflächenspannung ist schwierig zu messen. Weiterhin kann die Oberflächenspannung einen gewissen Betrag annehmen unmittelbar nachdem eine gegebene Potentialdifferenz zwischen die Pole des Elektrometers geschaltet ist und darauf allmählich nach Massgabe der Berührungsdauer abfallen. Im Gegensatz hierzu ist die Oberflächenspannung im absteigenden Ast der Kurve fast immer sehr bestimmt. Während ausserdem die Gestalt des ansteigenden Teiles für Lösungen mit verschiedenen Anionen weitgehend veränderlich ist und sogar merkliche Unterschiede zeigt für ungleich konzentrierte Lösungen desselben Salzes, ist die Gestalt des absteigenden Teiles während eines beträchtlichen Teiles des Verlaufs (innerhalb der Beobachtungsfehler) für gleich konzentrierte Lösungen von ganz verschiedenen Salzen gleich und zeigt nur sehr geringe Unterschiede für ungleich konzentrierte Lösungen eines gegebenen Salzes.

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26,** 161 (1885).
[2]) Kohlrausch, Wied. Ann. **50,** 385 (1893).



b. Definierte Gestalt der „absteigenden Äste“.

Während daher sowohl die ansteigenden wie absteigenden Aste beobachtet worden sind, sind die ersten Folgerungen auf die Beobachtung des absteigenden Teiles der Kurve begründet worden. Diese waren definiert und zur quantitativen Behandlung geeignet.

c. Die bei der Untersuchung der Elektrokapillarkurven benutzte Methode und Diskussion des bei den Versuchen erreichbaren Genauigkeitsgrades.

Das Elektrometer, welches ich benutzt habe, hat einen beweglichen Quecksilberbehälter, welcher in direkter Verbindung steht mit der Quecksilbersäule, welche durch den Einfluss der Oberflächenspannung in der Kapillarelektrode gehalten wird. Der Quecksilberbehälter kann gehoben und gesenkt werden mittels einer biegsamen Schnur, welche auf einer Spule mit einer feinen tangentialen Schraubenvorrichtung aufgewunden ist. Mit Hilfe dieser Vorrichtung kann die kleine Elektrode auf einer bestimmten Höhe in dem Kapillarrohr gehalten werden. Der Durchmesser der Kapillare — zur Bestimmung der Kurven für eine grosse Zahl von Lösungen wurde dieselbe benutzt — betrug ungefähr 0·003 cm, und die gewöhnliche Länge des Fadens der Lösung zwischen dem Meniskus und dem Ende der Kapillare betrug 0·057 cm. Der Widerstand einer solchen (als cylindrisch angenommenen) Säule würde für eine Lösung von *KCl* bei 18° ungefähr 83000 Ohm betragen. Die Stellung des Menis-

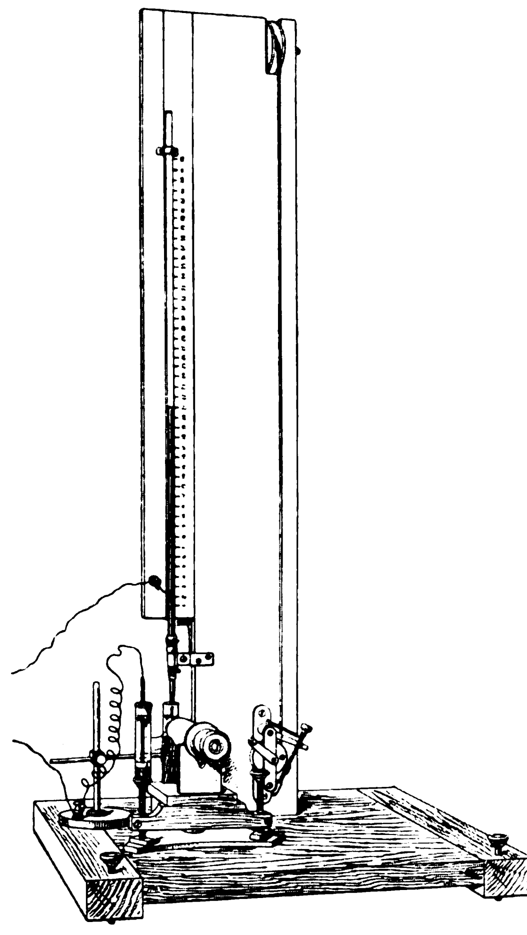


Fig. 7.

kus der Kapillare wurde mit Hilfe einer Skala im Mikroskop bestimmt. Die mutmassliche Grösse eines Teilstriches dieser Skala ist etwa 1·5 mm. Jeder zehnte Teilstrich ist bezeichnet. Wenn die Lage des Mikroskops so eingestellt ist, dass die Nulllage der Mikrometerskala mit dem Ende der Kapillare zusammenfällt, ist der 40. Teilstrich (bezeichnet mit 4) praktisch im Centrum des Gesichtsfeldes. Es war immer dafür Sorge getragen, dass der Meniskus so nahe als möglich mit dem in der Mitte befindlichen Teilstrich der Skala zusammenfiel. Die Höhe der durch die Kapillarelektrode getragenen Quecksilbersäule, wenn letztere das Maximum der Oberflächenspannung in einer Lösung wie verdünnte Schwefelsäure besass, betrug ungefähr 440 mm. Die Veränderung der Oberflächenspannung wurde beobachtet durch eine in Millimeter geteilte Skala, welche unmittelbar hinter der Quecksilbersäule angebracht war. Der grösste Fehler in der Skalenteilung betrug ungefähr ein Teil auf 500. Die zunächst aus der Kurve gezogenen Schlüsse sind unabhängig von der Genauigkeit der Skalenteilung. Die Nulllage dieser Skala befand sich ungefähr 12·4 cm über dem Kapillarpunkt, so dass die der maximalen Oberflächenspannung in verdünnter Schwefelsäure entsprechende Ablesung ungefähr 31·6 cm war. Die Stellung der Spitze der Quecksilbersäule in Bezug auf die Skala konnte ungefähr innerhalb eines Zehntelmillimeters bestimmt werden. Es wäre unschwer, eine Einrichtung zur Erzielung einer grösseren Genauigkeit zu treffen; aber, abgesehen von dem grösseren Zeitaufwand, welchen genaue Bestimmungen bedingen würden, übersteigt der genannte Fehler nicht den durch andere Ursachen herbeigeführten. Gewöhnlich wurde die zu untersuchende Lösung in ein Clark-Zellengefäss von der Rayleighschen H-Form gebracht. Das Quecksilber, welches die grosse Elektrode bildete, wurde auf den Boden des einen Schenkels gebracht, während die Kapillarelektrode in den anderen Schenkel tauchte. Um eine möglichst gute Bestimmung des Kapillarmeniskus zu erreichen, wurde die Kapillare in die Nähe der Seite des Schenkels gebracht, welcher dieselbe enthielt. Nachdem die Kurve für die Lösung bestimmt war, wurde das die Lösung enthaltende H-Gefäss entfernt und durch ein anderes, welches eine andere Lösung enthielt, ersetzt. Es würde sehr unbequem gewesen sein, immer mit demselben H-Gefäss zu arbeiten, da es in manchen Fällen wünschenswert war, die Lösung vor der Untersuchung im Elektrometer einen beträchtlicheren Zeitraum über Quecksilber stehen zu lassen. Es wurde eine Anzahl von H-Gefässen benutzt und diese waren natürlich nicht genau gleich. In jedem Falle wurde die Bestimmung des Kapillarmeniskus, wenn sich derselbe am 40. Teilstriche der

Skala befand, so gut wie möglich ausgeführt, aber es war nicht immer angängig, die Bestimmung des Kapillarpunktes entsprechend genau zu gestalten. Der grösste Fehler in der Bestimmung des Kapillarpunktes betrug jedoch nicht mehr als etwa einen Teilstrich der kleinen Skala, während die Einstellung auf Null gewöhnlich auf zwei Zehntel eines kleinen Skalenteilstriches möglich war. Der Kapillarmeniskus konnte leicht auf den 40. Teilstrich mit einem Fehler von weniger als einem Zehntel gebracht werden. Ein Fehler von einem Skalenteilstrich bei der Bestimmung des Meniskus bedingt einen maximalen Fehler von ungefähr 0·4 mm bei der Bestimmung der Spitze der Quecksilbersäule. Daher beträgt unter gewöhnlichen Verhältnissen der in die Beobachtung der Oberflächenspannung durch den erforderlichen Ersatz eines H-Gefässes durch ein anderes eingeführte Fehler nicht mehr als 0·8 mm.

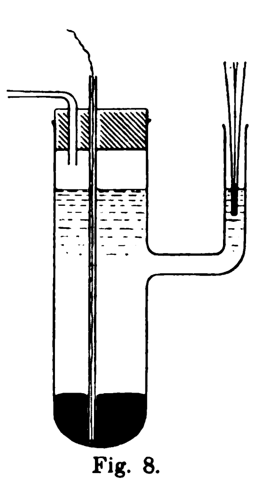
Zur Entfernung einer Lösung aus dem Inneren des Kapillarrohres vor der Einführung der folgenden wurde das folgende Verfahren eingeschlagen. Das Kapillarrohr wurde in ein Becherglas mit destilliertem Wasser getaucht und durch abwechselndes Senken und Heben des Quecksilberbehälters konnte Wasser in die Röhre gesaugt und mit etwas Quecksilber ausgepresst werden. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt, wobei die Veränderungen der Stellung des Meniskus in jedem Falle grösser waren als irgend eine während des Versuches als Folge von elektrischen Einflüssen auftretende. Das Glas wurde alsdann beseitigt und soviel Wasser als möglich aus der Kapillare entfernt. Eine ähnliche Arbeitsweise wurde befolgt, um die Kapillare mit der nächsten zu untersuchenden Lösung zu füllen. Zur Prüfung der Wirksamkeit dieses Verfahrens wurde eine zweite Beobachtungsreihe an einer gegebenen Lösung ausgeführt, nachdem mehrere andere Lösungen in dem Elektrometer während des Zeitraumes untersucht worden waren. Es wurde festgestellt, dass die ersten und zweiten Bestimmungen innerhalb der experimentellen Beobachtungsfehler übereinstimmten. In dem Falle, in welchem auf eine Lösung eine konzentriertere desselben Salzes zur Untersuchung kam, war die eingeschaltete Reinigung mit destilliertem Wasser natürlich unnötig.

Die Veränderung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden des Elektrometers wurde mit einer gewöhnlichen Potentiometeranordnung ausgeführt. Der Potentiometerstrom bestand gewöhnlich aus einem Arbeitselement (mit der Spannung von 2·03 Volt) und zwei nebeneinander geschalteten Widerstandskästen. Die Summe der in den Kreis durch diese Sätze eingeführten Widerstände betrug bis 10000 Ohm. Gewöhnlich wurde der Widerstand in jedem Kasten um 500 Ohm auf

einmal geändert, so dass die entsprechende Änderung der zwischen die Leitungen des Elektrometers geschalteten Potentialdifferenz ungefähr $^1/_{10}$ Volt betrug. Der wahrscheinliche Fehler von jedem dieser Kastenwiderstände betrug weniger als $^1/_{10}$ % und die Konstanz des Potentiometerstromes wurde durch ein Normal-Clark-Element, dessen elektromotorische Kraft bei 15° zu 1·434 Volt innerhalb $^1/_{10}$ % bekannt war, geprüft. Die Genauigkeit der Potentialbestimmungen ist deshalb erheblich grösser als die, welche für die Messung der Oberflächenspannung erreicht werden konnte.

d. Die Elektrokapillarkurven für *KCl* und *KJ*.

1. Vorläufige Versuche. Ehe zu den Versuchen mit dem gewöhnlichen Typus des Kapillarelektrometers übergegangen wird, soll ein einfaches Mittel erwähnt werden, durch welches sehr durchsichtige Ergebnisse über die Beziehung zwischen Kapillarkurven erhalten werden. Ein Gefäss, welches zur Aufnahme der Lösung diente, ist in der Fig. 8 dargestellt. Das die grosse Elektrode bildende Quecksilber wird auf den Boden des weiten Rohres gebracht. Die Spitze der Kapillare taucht in die engere Röhre. Das Gefäss wird zunächst mit einer Lösung (etwa $^1/_2$-norm. *KJ*) gefüllt und die Kapillarkurve bestimmt. Durch Absaugen der Luft aus dem Apparat mit Hilfe eines seitlich an dem Ende des weiten Schenkels befestigten Röhrchens steigt die Flüssigkeit in dem letzteren und sinkt in dem engen Schenkel. Nachdem diese ziemlich entleert ist, wird dieselbe bis zur Höhe der Flüssigkeit in dem weiten Rohre mit einer Lösung eines anderen Salzes (etwa $^1/_2$-norm. *KCl*) gefüllt und die Kapillarkurve wieder bestimmt. Fig. 9 giebt die Gestalt der für die fraglichen Lösungen erhaltenen Kurven. Die Zahlen, nach denen die Kurven gezeichnet sind, sind in umstehender Tabelle angegeben.


Fig. 8.

Die Oberflächenspannungen waren in den ansteigenden Gebieten der Kurve etwas unsicher und schwierig zu beobachten. Die ansteigenden Äste sind jedoch ganz bestimmt. Es geht daraus hervor, dass die Kurven übereinstimmend wurden, wenn die elektromotorische Kraft einen Wert überstieg, welcher der Abscisse 4000 (etwa 0·8 Volt) entsprach. Dieses Ergebnis kann sehr leicht auf Grundlage der Doppelschichttheorie der Polarisation in einer elektrolytischen Zelle, welche am Ein-

Zugeschaltete elektromotorische Kraft	$^1/_2$-norm. KJ	$^1/_2$-norm. KJ mit der Kapillare in $^1/_2$-norm. KCl
0	20·75	28·5?
500	24·9	29·75
1000	26·69	· 30·23
1500	28·3	30·1
2000	28·71	29·69
2500	28·47	28·88
3000	27·73	27·88
3500	26·65	26·7
4000	25·39	25·38
5000	22·2	22·2
6000	18·3	18·3
7000	13·52	13·55

gange dieser Abhandlung betrachtet worden ist, erklärt werden, wenn wir die Annahmen machen, dass die Potentialdifferenz zwischen $^1/_2$ norm. KJ und $^1/_2$ norm. KCl vernachlässigt werden kann, und dass kein merklicher Konzentrationsstrom innerhalb des Elektrolyts auftritt. Da die Potentialdifferenz an der grossen Elektrode in den beiden Versuchsreihen nicht geändert worden ist, so wird die Potentialdifferenz $(\pi_e - \pi_n)$ an der kleinen Elektrode für eine gegebene äussere elektromotorische Kraft für beide Kurven gleich sein. Beträgt die zugeschaltete elektromotorische Kraft weniger als 0·8 Volt so hängt die Oberflächenspannung nicht nur von der Potentialdifferenz an der kleinen Elektrode, sondern auch von der chemischen Natur der Lösung ab. Nur sind die Lösungen in jeder Hinsicht identisch bis auf den Unterschied, dass in dem einen Falle das Anion Jod, in dem anderen Chlor ist. Der Einfluss des Anions auf die Oberflächenspannung (d. i. in der Bestimmung der Art des Überganges von der Lösung zum Quecksilber) ist bemerklich bis die Potentialdifferenz, gerechnet von der Lösung zur Elektrode, einen bestimmten Wert erreicht hat; aber dieser Einfluss nimmt allmählich ab und verschwindet endlich, wie durch die Thatsache gezeigt wird,

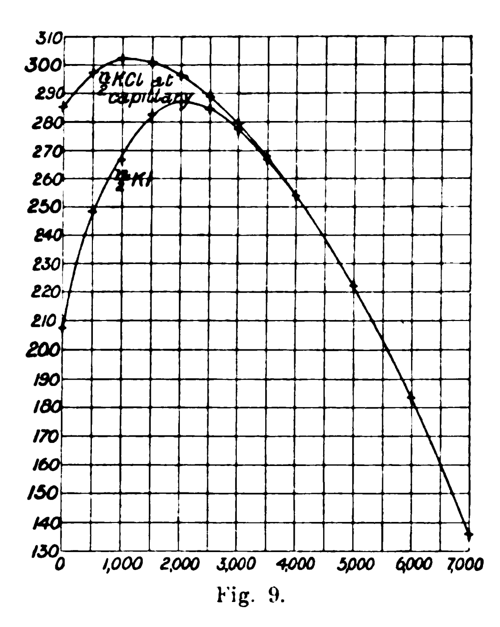


Fig. 9.

dass die Gestalt der Kurve (über 4000) von der Natur des Anions unabhängig ist.

Von diesem Standpunkte aus ist es natürlich willkürlich anzunehmen, dass der höchste Punkt der Jodidkurve notwendig der Potentialdifferenz Null zwischen der Kaliumjodidlösung und der Quecksilberelektrode entspricht, da es ebenso als bewiesen anzusehen ist, dass der höchste Punkt der Potentialdifferenz Null zwischen dem Quecksilber und Kaliumchlorid entspricht, wenn *KCl* in der Kapillare enthalten ist. Beide Resultate können nicht zutreffen, wenn nicht eine bemerkliche Potentialdifferenz zwischen dem *KJ* und *KCl* besteht. Die Potentialdifferenzen müssen sich in den beiden Fällen (maximaler Oberflächenspannung) um etwa 0·2 Volt unterscheiden, wenn anders die Potentialdifferenz zwischen $^1/_2$-norm. *KJ* und $^1/_2$-norm. *KCl* ungefähr 0·20 Volt beträgt.

Gegenüber dem Beweise, dass ein chemischer Einfluss des Anions auf die Oberflächenspannung besteht, und dass dieser Einfluss zunimmt in dem Masse als die Potentialdifferenz der Flüssigkeit in Bezug auf die Elektrode abnimmt, scheint es nicht ratsam, mehr zu sagen, als dass die Potentialdifferenz (von der Lösung zur Elektrode gerechnet) im Maximum der Oberflächenspannung bedeutend kleiner ist, wenn die Lösung *KCl*, als wenn dieselbe *KJ* ist. Die deutliche Herabdrückung des maximalen Wertes der Oberflächenspannung, welche im Falle der Kaliumjodidlösungen beobachtet wird, ist einer der charakteristischen Züge der Kurven, welche von Rothmund mitgeteilt werden — die thatsächliche Erscheinung der Depression ist anscheinend zuerst von Gouy[1]) beobachtet worden; aber die Herabdrückung ist thatsächlich ein allgemeines Phänomen. Der Betrag der Depression hängt sowohl von der Konzentration der Lösung als von deren chemischen Natur ab. Die Depression ist sehr ausgesprochen für konzentrierte Lösungen von Chloriden und für verdünnte Lösungen kann leicht beobachtet werden, dass der Maximalwert der Oberflächenspannung steigt, wenn die Konzentration abnimmt. Es leuchtet ein, dass dieser Einfluss nicht von der Dichte der Lösung abhängt. Denn beispielsweise hat eine Lösung von Kaliumhydroxyd (welches fast in der Hälfte seines Gewichts löslich ist) das Maximum der Oberflächenspannung in derselben Höhe wie eine halbnormale Lösung von Kaliumchlorid. Der Einfluss der Ionen (abgesehen von dem elektrostatischen Einfluss) auf die Oberflächenspannung hängt augenscheinlich für eine gegebene Potentialdifferenz von der Natur und der Konzentration in der Lösung

[1]) Compt. rend. **114**, 211 (1892).

ab. Ob die Oberflächenspannung in der Nähe des Maximums immer durch den elektrostatischen Effekt allein bestimmt wird, hängt (nach dieser Auffassung) davon ab, ob, wenn die Potentialdifferenz zwischen der Lösung und der Elektrode klein ist, die Natur und die Konzentrationen der Ionen eine solche ist, dass ihr nicht-elektrischer Einfluss auf die Oberflächenspannung vernachlässigt werden kann.

In dem oben betrachteten Falle sind die Kurven übereinstimmend, wenn die zugeschaltete elektromotorische Kraft 0·8 Volt übersteigt. Die dann folgende Änderung der Oberflächenspannung ist daher vermutlich unabhängig von der Natur des Anions, aber es leuchtet ein, dass wir keine Auskunft darüber erhalten, ob der weitere Verlauf frei ist von jedem nicht elektrischen Einfluss, welcher vom Kation abhängt; denn das Kation ist dasselbe und in derselben Konzentration in den beiden Lösungen. Es ist jedoch leicht, die erwähnten Beobachtungen auszudehnen, um zu zeigen, dass (wenn wir annehmen, dass die Rechnung von Nernst wenigstens annähernd die Potentialdifferenz zwischen ungleich konzentrierten Lösungen desselben Salzes ergiebt) die Oberflächenspannung für eine gegebene Potentialdifferenz doch von der Konzentration der Lösung abhängt, obgleich die Gestalt des unteren Teiles der absteigenden Kurve sehr wenig mit der Konzentration veränderlich ist. Hiernach würde es den Anschein haben, dass die Oberflächenspannung nicht nur von dem elektrostatischen Einflusse abhängt, sogar wenn der Einfluss des Anions mutmasslich verschwunden ist, sondern dass thatsächlich auch ein Einfluss des Kations besteht, welcher zur Geltung kommt, wenn die Lösung zunehmend positiv gegenüber der Elektrode wird.

2. Endgültige Versuche, welche die Übereinstimmung der ersten Hypothese der Lippmann-Helmholtzschen Theorie mit der Nernst-Planckschen Theorie der Potentialdifferenzen zwischen *KCl* und *KJ* beweisen. — Wir können auf die gewöhnlichen Elektrokapillarkurven für gleich konzentrierte Lösungen von *KJ* und *KCl* das aus den schon angegebenen Kurven folgende Resultat anwenden, dass der letztere Teil der absteigenden Äste der beiden Kurven durch die Natur des Anions unbeeinflusst ist, und dass, wenn ein derartiger Einfluss des Kations besteht, die Natur dieser Wirkung eine solche ist, dass in gleich konzentrierten Lösungen von Salzen mit demselben Kation die Potentialdifferenz für eine gegebene Oberflächenspannung in beiden Lösungen dieselbe ist. Es ergiebt sich, dass die absteigenden Äste eventuell sehr nahe parallel verlaufen. Betrachten wir die parallelen Teile und soll π_e die elektromotorische Kraft be-

deuten, welche zwischen die Pole geschaltet werden muss, um eine gegebene Oberflächenspannung für die KCl Lösung hervorzubringen und π_e' diejenige elektromotorische Kraft, um dieselbe Oberflächenspannung für die KJ Lösung zu erzeugen, so ergiebt sich $\pi_e - \pi_e'$ sehr nahe konstant. Es soll ferner $-\pi_n$ die natürliche Potentialdifferenz zwischen der KCl Lösung und dem Quecksilber (wobei die Elektrode positiv gegenüber der Lösung betrachtet wird) und π_n' die entsprechende Grösse für die KJ Lösung bedeuten. Dann ergeben sich nach der ersten Hypothese der Theorie des Elektrometers (welche auf jede elektrolytische Zelle angewendet werden kann) die Potentialdifferenzen zwischen der Lösung und der Kapillare für die beiden (zu zwei Kurven gehörigen) Punkte gleicher Oberflächenspannung zu:

$$\pi_e - \pi_n \text{ und } \pi_e' - \pi_n'$$

resp. Wenn wir nun annehmen, dass die Potentialdifferenz in den beiden Fällen dieselbe ist, weil die Oberflächenspannung gleich ist, bekommen wir:

$$\pi_e - \pi_n = \pi_e' - \pi_n'$$

oder:

$$\pi_n - \pi_n' = \pi_e - \pi_e' = a$$

wo a, eine beobachtbare Grösse, durch den horizontalen Abstand zwischen den parallelen Teilen der Kurven dargestellt wird. Konstruieren wir nun eine Zelle vom Typus:

$$Hg \mid KCl \parallel KJ \mid Hg,$$

deren elektromotorische Kraft b betragen soll, und wird der Potentialabfall von der KCl zur KJ-Lösung gleich π_l gesetzt, so ist:

$$\pi_n - \pi_n' + \pi_l = b.$$

Wenn $\pi_l = 0$, müssen wir bekommen:

$$a = b.$$

Die nachstehenden Versuche geben die beobachtete Beziehung zwischen a und b.

Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 10 dargestellt. Um a zu finden, sind die horizontalen Abstände direkt an den Kurven abgemessen worden, da dies bequemer auszuführen war als die Bestimmung des Unterschiedes der Potentialdifferenzen, welche zur Erzeugung derselben Oberflächenspannung in den verschiedenen Lösungen erforderlich sind. Die elektromotorische Kraft der Zelle wurde unmittelbar nach Bestimmung der entsprechenden Kurven gemessen. Derselbe Potentiometerstrom diente zur Bestimmung der Kurven und der Spannung der Kette. Die Konstanz dieses Stromes wurde durch ein Normalelement geprüft.

Zugeschaltete elektrom. Kraft 1000 = 0·202 Volt)	Beobachtete Oberflächenspannung		Horizontaler Abstand zwischen parallelen Teilen der Kurven (*a*)	Berechnete elektrom. Kraft der Zelle $Hg \mid KCl \mid KJ \mid Hg$ unter der Annahme, dass das Flüssigkeitspotential zwischen $KCl \mid KJ$ vernachlässigt werden kann.	Beobachtete elektromotorische Kraft der Zelle $Hg \mid KCl \parallel Hg \mid KJ$ (*b*)
	$^1/_2$-norm. KCl	$^1/_2$-norm. KJ			
0	23·5	20·38		Volt	
500	26·0	24·8			
1000	28·0	27·1			
1500	29·21	28·29			
2000	30·0	28·71			
2500	30·49	28·5	1975 ± 6		
3000	30·6	27·81		0·3990 + 0·0012	1950 (Max.) = 0·3940 Volt
3500	30·29	26·78			
4000	29·69	25·48			
4500	28·90	24·0			
5000	27·9	22·35			
5500	26·75	20·51			
6000	25·41	18·55			
6500	23·95				
7000	22·29				
				Elektrom. Kraft, berechnet nach der gewöhnlichen Helmholtzschen Theorie unter der Voraussetzung, dass das Flüssigkeitspotential zwischen KCl und KJ Null ist.	
				0·162 Volt (annäh.)	
	$^1/_{10}$-norm. KCl	$^1/_{10}$-norm. KJ			
0	24·78	19·9?			
500	27·40	25·6			
1000	29·0	28·34			
1500	30·2	29·73			
2000	30·65?	30·3			
2500	31·33	30·2			
3000	31·41	29·57			
3500	31·2	28·6	1725 ± 6		
4000	30·7	27·49			
4500	29·99	26·13		0·3496 ± 0·0012	1729 ± 5 = 0·3503 Volt
5000	29·1	24·65			
5500	28·0	22·99			
6000	26·72	21·11			
6500	25·33	19·13			
7000	23·79	16·9			
7500	22·0	14·43			
8000	20·01	11·73			
8500	17·9				
9000	15·6				
	Elektromotorische Kraft für das Maximum der Oberflächenspannung			Elektrom. Kraft, berechnet nach der gewöhnlichen Helmholtzschen Theorie unter der Voraussetzung, dass das Flüssigkeitspotential zwischen KCl und KJ Null ist.	
	2800 + 50	2200 + 50		0·122 Volt (annäh.)	

Zugeschaltete elektrom. Kraft (1000=0·2027 Volt)	Beobachtete Oberflächenspannung $^1/_{20}$-norm. KCl	Beobachtete Oberflächenspannung $^1/_{20}$-norm. KJ	Horizontaler Abstand zwischen parallelen Teilen der Kurven (a)	Berechnete elektrom. Kraft der Zelle $Hg \mid KCl \parallel KJ \mid Hg$ unter der Annahme, dass das Flüssigkeitspotential zwischen $KJ \mid KCl$ vernachlässigt werden kann.	Beobachtete elektrom. Kraft der Zelle $Hg \mid KCl \parallel Hg \mid KJ$ (b)
0	25·1?	19·95			
500	27·4?	25·3			
1000	29·0?	28·35			
1500	30·18	28·92			
2000	30·99	30·57			
2500	31·45	30·49	1663 ± 6		
3000	31·5	29·9		0·3371 ± 0·0012	1668 ± 0·5 = 0·3381 Volt
3500	31·3	29·0			
4000	30·85	27·98			
4500	30·2	26·72			
5000	29·38	25·31			
5500	28·32	23·78			
6000	27.13	22·0			
6500	25·79	20·0			
7000	24·28	17·9			
7500	22·6	15·6			
8000	20·7	13·1			
8500	18·62				
9000	16·4				
9500	14·0				
	Elektromotorische Kraft für das Maximum der Oberflächenspannung			Elektrom. Kraft, berechnet nach der gewöhnlichen Helmholtzschen Theorie, unter der Voraussetzung, dass das Flüssigkeitspotential zwischen KCl und KJ vernachlässigt werden kann.	
	2950 ± 50	2150 ± 50		0·162 Volt (annäh.)	

Fig. 10.

Die Kurven für die halbnormalen Lösungen sind mit den anderen nicht streng vergleichbar; sie sind (mit demselben Elektrometer) ungefähr ein Jahr vor den späteren und unter etwas abweichenden Bedingungen beobachtet worden. Obgleich im Falle der späteren *KCl*-Lösungen das Quecksilber mit einer Schicht von Kalomel bedeckt war, war es nicht notwendig, einen „Depolarisator“ [1]) hinzuzufügen. Wenn irgend eine von den oben erwähnten Lösungen einige Stunden über Quecksilber gestanden hat, kann die damit bestimmte Elektrokapillarkurve als unabhängig von der Zeit betrachtet werden, da dieselbe für eine viel längere Dauer konstant bleibt als die Ausführung einer vollständigen Beobachtungsreihe beansprucht. Die elektromotorische Kraft der Kette *Hg* | *KCl* || *KJ* | *Hg* wurde in der Weise bestimmt, dass das Paar von *H*-Gefässen in geeigneter Entfernung und in gleicher Höhe befestigt wurde; dann wurden die Gefässe durch einen kapillaren Heber

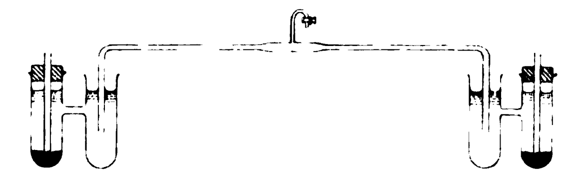


Fig. 11.

(von ungefähr 1 qmm Querschnitt), dessen Gesamtlänge ungefähr 60 cm betrug, verbunden. Der Kontakt innerhalb der Zelle wurde durch vorsichtiges Aufsaugen der Lösung bis zur Mitte des Hebers hergestellt. Es wurde fernerhin sorgfältig jede erhebliche Erschütterung der Quecksilberfläche vermieden. Die beistehende Zeichnung, Fig. 11, stellt die Kette dar.

Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dass jedenfalls für verdünnte Lösungen die Doppelschichttheorie Resultate ergiebt, welche in vollkommener Übereinstimmung mit der Nernst-Planckschen Auffassung der Potentialdifferenz zwischen *KCl* und *KJ* stehen. Wenn man annimmt, dass die erstere a priori die brauchbarere der beiden Hypothesen ist, so kann man die Resultate als Stütze für die Auffassung von Nernst ansehen, und die Methode kann künftig dazu benutzt werden, direkt die Potentialdifferenzen zwischen gleich konzentrierten Salzlösungen desselben Metalles zu messen. Weiter unten wird gezeigt werden, dass es augenscheinlich Fälle giebt, in denen die Methode brauchbar ist, auch wenn die Metalle der Lösungen verschieden sind.

---

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. 4, 129 (1889).

Die Übereinstimmung ist für die halbnormalen Lösungen weniger gut als für die verdünnteren. Dies kann zum Teil daher rühren, dass die beobachtete elektromotorische Kraft der Zelle in diesem Fall unsicherer war als in den anderen; aber eine wahrscheinlichere Erklärung liegt in der Thatsache, dass der Unterschied zwischen den Ionisationskoëffizienten für KCl und KJ respektive bemerklich wird, wenn die Lösungen nicht verdünnt sind. Ehe auf die weitere Untersuchung des Einflusses eines derartigen Unterschiedes eingegangen werden soll, will ich die Resultate von Versuchen über einige andere der von Nernst erwähnten Lösungen angeben.

Untersuchung von anderen bekannten Abweichungen zwischen der Lippmann-Helmholtzschen Theorie und der Nernst-Planckschen Theorie der Flüssigkeitspotentiale zwischen Lösungen.

Die folgenden Tabellen geben die Ergebnisse von Versuchen, welche in ähnlicher Weise wie die schon beschriebenen ausgeführt worden sind.

Zugeschaltete elektrom. Kraft (1000 = 0·2037 Volt)	Beobachtete Oberflächenspannung		Mittlerer horizontaler Abstand zwischen den Kurven (a)	Berechnete elektrom. Kraft der Zelle $Hg \mid KCl \mid KJ \mid Hg$ unter der Annahme, dass das Flüssigkeitspotential zwischen $KCl \mid KCNS$ vernachlässigt werden kann.	Beobachtete elektrom. Kraft der Zelle $Hg \mid KCl \| KJ\ Hg$ (b)
	normales KCl	normales $KCNS$			
0	24·75	23·2			
500		25·7			
1000	28·92	27·4			
1500		28·59			
2000	30·92	29·34			
2500		29·62			
3000	31·2	29·5			
3500		29·0			
4000	30·01	28·14			
4500		27·02			
5000	27·99	25·66	830 ± 6		
5500		24·1			
6000	25·2	22·33		0·1691 ± 0·0012	820 ± 10 = 0·1670 Volt ± 0·0020
6500		20·4			
7000	21·7	18·2			
7500		13·2			
8000	17·4	10·39			
8500					
9000		7·3			
4200		27·7			
5200		25·05			
6200		21·57			

Zugeschaltete elektrom. Kraft (1000 = 0·204 Volt)	Beobachtete Oberflächenspannung normales KCl	Beobachtete Oberflächenspannung normales Na_2S	Mittlerer horizontaler Abstand zwischen den Kurven (a)	Berechnete elektrom. Kraft der Kette: $Hg\ KCl\ Na_2S\ Hg$ unter der Annahme, dass das Flüssigkeitspotential zwischen KCl u. Na_2S vernachlässigt werden kann.	Beobachtete elektrom. Kraft der Kette $Hg \mid KCl \mid Na_2S \mid Hg$ (b)
— 300		28·8?		Volt	
— 250		28·89			
— 200		28·91			
— 150		28·9			
— 100		28·84			
— 50		28·78			
0	24·94	28.69			
500	27·3	27·5			
1000	28·95	26·18			
1500	30·1	24·68	4600 ± 20		
2000	30·85	23·01			
2500	31·21	21·15		0·9384 ± 0·0041	4700 (Max.)
3000	31·11	19·15			= 0·9588 Volt
3500	30·63	16·89			
4000	29·9	14·4		Elektr. Kraft berechnet nach der gewöhnlichen Helmholtzschen Theorie unter der Annahme, dass das Potential zwischen Flüssigkeiten Null ist.	
4500	28·97	11·75			
5000	27·81				
5500	26·5				
6000	25·01				
6500	23·39				
7000	21·5				
7500	19·41			0·581 (annäh.)	
8000	17·19				
8500	14·7				
9000	12·0				

Zugeschaltete elektrom. Kraft (1000 = 0 204 Volt)	Beobachtete Oberflächenspannung ½-norm KCl	Beobachtete Oberflächenspannung ½-norm. Na_2S	Mittlerer horizontaler Abstand zwischen den Kurven (a)	Berechnete elektrom. Kraft der Zelle $Hg\ KCl\ Na_2S\ Hg$ unter der Annahme, dass die Potentialdifferenz zwischen KCl u. Na_2S vernachlässigt werden kann.	Beobachtete elektromotorische Kraft der Kette $Hg \mid KCl \mid Na_2S \mid Hg$ (b)
—200		29·19		Volt	
—100		29·23			
0	24·43	29·1			
500	27·2	28·02			
1000	28·89	26·79			
1500	30·1	25·39			
2000	30·96	23·8	4625 ± 25		4695 (Max.)
2500	31·4	22·0		0·9435	= 0·9578 Volt
3000	31·33	20·08		± 0·0051	
3500	30·95	17·91			
4000	30·29	15·59?)			
4500	29·41				
5000	28·39			Elektrom. Kraft, berechnet nach der gewöhnlichen Helmholtzschen Theorie unter der Voraussetzung, dass das Flüssigkeitspotential zwischen KCl und Na_2S Null ist.	
5500	27·18				
6000	25·78				
6500	24·2				
7000	22·43				
7500					
8000	18·37				
8500					
9000	13·41			0·581 Volt (annäh.)	

Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 12 dargestellt. Im Falle der Kurve für Kaliumsulfocyanat und Kaliumchlorid ist es einleuchtend, dass die Ergebnisse mit der Hypothese übereinstimmen, dass in diesen Lösungen, wenn die Potentialdifferenz zwischen der Lösung und dem Meniskus einen bestimmten Wert überschreitet, die Oberflächenspannungen für gleiche Potentialdifferenzen übereinstimmend sind. Es ist unmöglich anzugeben, ob die Ionenkonzentration in den beiden Lösungen genau die gleiche ist, da Leitfähigkeitsdaten für *KCNS* nicht vorhanden

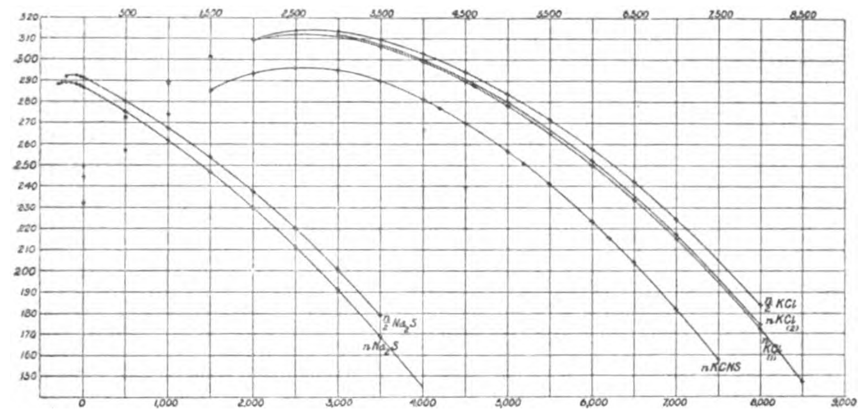


Fig. 12.

sind; aber wenn wir aus den Werten für entsprechende Lösungen von *HCl* und *HCNS*[1]) schliessen können, so erscheint es wahrscheinlich, dass der Dissociationsgrad von gleich konzentrierten Lösungen der Salze praktisch derselbe ist. Die Geschwindigkeiten der Anionen scheinen ebenfalls nahezu gleich zu sein.

Die Beziehung zwischen der Natur des Kations der Lösung und der Gestalt der Elektrokapillarkurve.

Ehe der früher angedeutete Beweis auf den Fall von Salzen wie *KCl* und Na_2S mit verschiedenen Kationen angewendet werden kann, muss die Annahme gemacht werden, dass der Einfluss des Kations auf die Elektrokapillarkurve unabhängig von seiner chemischen Natur ist. Die weiter unten beschriebenen Beobachtungen an *KCl*, *NaCl* und *HCl* zeigen, dass dies wahrscheinlich der Fall ist. Aber abgesehen hiervon sind in den obigen Versuchen mit Na_2S Unsicherheiten, welche bei den anderen Versuchen nicht in Betracht kommen. Es ist schwierig, eine

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie 32 (1885).

Normallösung von Na_2S zu bereiten. Die benutzten Lösungen waren vielmehr nur annähernd normal und halbnormal. Aber ausserdem ist der Dissociationsgrad einer Normalnatriumsulfidlösung wahrscheinlich bedeutend kleiner als der einer Normalkaliumchloridlösung. Aus diesem Grunde ist die Potentialdifferenz zwischen den Lösungen unsicher. Weiterhin wird, wenn die Na_2S-Lösung weniger konzentriert als die entsprechende KCl-Lösung ist, die absteigende Na_2S-Kurve der absteigenden KCl-Kurve verhältnismässig näher sein, als es der Fall sein würde, wenn die Ionenkonzentration gleich wäre (s. unten). Dieses allein könnte genügen, zu erklären, warum der horizontale Abstand zwischen den Kurven geringer ist als die beobachtete elektromotorische Kraft der Zelle.

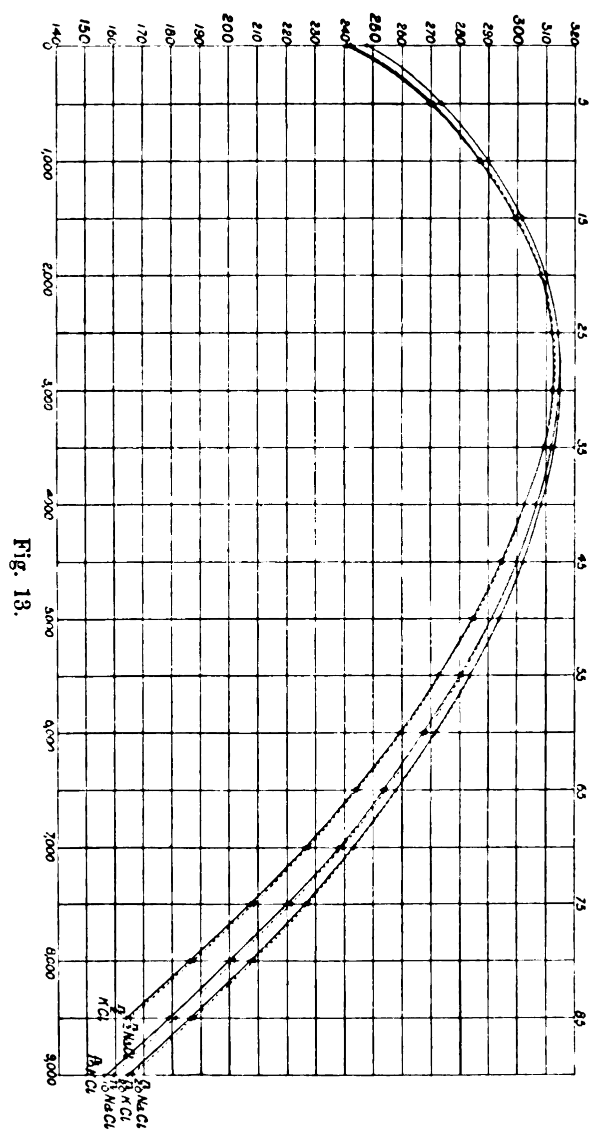


Fig. 13.

Während es gerechtfertigt erscheint, anzunehmen, dass, wenn die das Na_2S betreffende Unsicherheit ausgeschaltet wäre, die Übereinstimmung ebenso nahe wie in den anderen Fällen sein würde, lassen die Versuche anscheinend wenig Zweifel darüber, welcher von den von Nernst angegebenen Werten (0·416 Volt und Null) dem wahren Werte der Potential-

differenz zwischen gleich konzentrierten Lösungen von *KCl* und Na_2S näher kommt.

Versuche mit gleich konzentrierten Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid.

Die nachstehenden Versuche zeigen, dass für gleich konzentrierte Lösungen von Kalium- und Natriumsalzen das Kation wahrscheinlich denselben Einfluss ausübt.

Fig. 13 zeigt die Elektrokapillarkurven für $^1/_2$-, $^1/_{10}$- und $^1/_{20}$-norm. Lösungen von *KCl* und *NaCl*. In allen Fällen war das Quecksilber der grossen Elektrode mit einer Schicht von Kalomel vor der Einfüllung der Lösung in das Elektrometergefäss bedeckt. Der bemerkliche Abstand der Kurven bei niedrigen Werten der Oberflächenspannung kann teilweise auf einen bemerkbaren Einfluss der Depolarisation zurückgeführt werden, da die Leitfähigkeit einer *KCl*-Lösung ungefähr 20 % grösser als die der entsprechenden *NaCl*-Lösung ist.

Zugeschaltete elektromotorische Kraft	Beobachtete Oberflächenspannungen					
	$^1/_2$-norm. *KCl*	$^1/_2$-norm. *NaCl*	$^1/_{10}$-norm. *KCl*	$^1/_{10}$-norm. *NaCl*	$^1/_{20}$-norm. *KCl*	$^1/_{20}$-norm. *NaCl*
0	24·09	24·31	24·78?	24·99	25·1?	25·22
500	26·99	27·08	27·4	27·42	27.4?	27·36?
1000	28·71	28·76	29·0	29·0	29·0?	28·9?
1500	29·95	30·01	30·2	30·21	30·18	30·1
2000	30·85?	30·89	30·65	31·0	30·99	30·95
2500	31·25	31·31	31·33	31·44	31·45	31·41
3000	31·25	31·3	31·41	31·47	31·5	31·5
3500	30·9	30·93	31·2	31·2	31·3	31·27
4000	30·28	30·31	30·7	30·7	30·85	30·81
4500	29·42	29·5	29·99	30·0	30·2	30·19
5000	28·41	28·5	29·1	29·11	29·38	29·38
5500	27·27	27·3	28·0	28·10	28·32	28·35
6000	25·9	25·95	26·72	26·83	27·13	27·18
6500	24·32	24·4	25·33	25·43	25·79	25·83
7000	22·62	22·7	23·79	23·89	24·28	24·31
7500	20·7	20·82	22·0	22·15	22·6	22·7
8000	18·6	18·7	20·01	20·22	20·7	20·81
8500	16·33	16·5	17·9	18·15	18·62	18·79
9000	13·80	14·01	15·6	15·89	16·4	16·59
9500	—	—	—	—	14·0	14·2
Mittl. Temp.	17°	16°	17°	17°	16·7°	17°

Abgesehen von dieser Abweichung der niedrigeren Oberflächenspannungen lässt die Darstellung erkennen, dass die Kurven für entsprechende Lösungen innerhalb der Beobachtungsfehler zusammenfallen.

Wenn wir annehmen müssen, dass die Kationen *K* und *Na* die Oberflächenspannung in gleichem Betrage beeinflussen, sollte die elektromotorische Kraft der Zelle vom Typus

$$Hg \mid Hg\,Cl\,Na\,Cl \parallel KCl\,Hg\,Cl \mid Hg$$

nur gleich der Potentialdifferenz zwischen den Lösungen sein.

Die folgenden Zahlen sind die berechneten Potentialdifferenzen zwischen den Lösungen und die beobachteten Spannungen der Ketten:

	beobachtet	berechnet
$^1/_{10}$-norm. *NaCl* ‖ $^1/_{10}$-norm. *KCl*	0·0050	0·0045
$^1/_{20}$-norm. *NaCl* ‖ $^1/_{20}$-norm. *KCl*	0·0045	0·0045

Aus diesen Ergebnissen erkennen wir, dass unter der Annahme, dass die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten gleich dem berechneten Werte ist, die resp. Einflüsse von $Na^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$ auf die Elektrokapillarkurven praktisch übereinstimmend sein müssen. Zur Untersuchung des Einflusses des Kations $H^{\cdot}$ habe ich ähnliche Versuche mit Chlorwasserstoffsäure von verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Die Kurven sind praktisch dieselben wie die für *KCl* und *NaCl*, mit der Ausnahme, dass sich die *HCl*-Kurven in ähnlicher Weise und zweifellos aus demselben Grunde abflachen, wie die oben beschriebenen Kurven für H_2SO_4. Im Folgenden hoffe ich darzulegen, wie die Oberflächenspannung für eine gegebene Potentialdifferenz im allgemeinen Falle von der Natur und der Konzentration des Kations abhängt.

Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung für eine gegebene Potentialdifferenz und der Konzentration der im Elektrometer befindlichen Lösung.

In Verfolgung derselben Hypothesen, welche oben zu Grunde gelegt worden sind, ist aus den oben angegebenen Kurven die Natur des Einflusses des Kations auf die Oberflächenspannung leicht zu ersehen. Die einer gegebenen Potentialdifferenz entsprechende Oberflächenspannung nimmt anscheinend zu, wenn die Konzentration der Salzlösung abnimmt, oder umgekehrt scheint das Potentialgefälle von der Lösung zur Elektrode zuzunehmen, wenn die Konzentration abnimmt. So wollen wir, um an die Kaliumchloridkurven anzuknüpfen, annehmen, π_{n_2}, $\pi_{n_{10}}$ und $\pi_{n_{20}}$ seien die natürlichen Potentialdifferenzen zwischen der grossen Elektrode und der Lösung (gerechnet von der Elektrode zur Lösung) in der $^1/_2$, $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$-norm. Lösung respektive. Ziehen wir die parallelen Teile der Kurven in Betracht, so sollen π_{e_2}, $\pi_{e_{10}}$ und $\pi_{e_{20}}$ die elektromotorischen Kräfte bedeuten, welche in den entsprechenden Fällen zwischen



die Pole geschaltet werden müssen, um eine gegebene Oberflächenspannung hervorzubringen. Wenn die Oberflächenspannug nur von dem elektrostatischen Einfluss abhinge, würden wir haben:

$$\pi_{e_2} - \pi_{n_2} = \pi_{e_{10}} - \pi_{n_{10}} = \pi_{e_{20}} - \pi_{n_{20}},$$

wobei wir annehmen, dass, wie in den vorhergehenden Fällen innerhalb des Elektrolyts kein nennenswerter Potentialabfall stattfindet, oder dass, wenn dies der Fall wäre, dieselben für alle Kombinationen gleich sind. Wir wollen jetzt annehmen, dass wir die elektromotrische Kraft der Ketten:

$$Hg \mid HgCl\ ^1/_{20}\text{-norm. } KCl \parallel {}^1/_{10}\text{-norm. } KCl\, HgCl \mid Hg$$

$$Hg \mid HgCl\ ^1/_{10}\text{-norm. } KCl \parallel {}^1/_{2}\text{-norm. } KCl\, HgCl \mid Hg$$

zu π_2 und π_1 respektive bestimmen.

dann ist:
$$\pi_2 = \pi_{n_{20}} - \pi_{n_{10}} + \pi_{21},$$
und:
$$\pi_1 = \pi_{n_{10}} - \pi_{n_2} + \pi_{51},$$

worin π_{21} und π_{51} die Potentialdifferenzen zwischen den ungleich konzentrierten Lösungen von KCl bedeuten. Berechnen wir die Werte für dieselben nach der Formel von Nernst, so bekommen wir:

$$\pi_{21} = -0{\cdot}0003 \text{ und } \pi_{51} = -0{\cdot}0007.$$

Die beobachteten elektromotorischen Kräfte waren $\pi_2 = 0{\cdot}0162$ und $\pi_1 = 0{\cdot}0359$, woraus wir (unter Voraussetzung der Richtigkeit der Nernstschen Formel) ersehen, dass:

$$\pi_{n_{20}} - \pi_{n_{10}} = 0{\cdot}0165$$
und:
$$\pi_{n_{10}} - \pi_{n_2} = 0{\cdot}0366.$$

Aus den Kurven ergiebt sich:

$$\pi_{e_{20}} - \pi_{e_{10}} = 0{\cdot}0331\ (\pm 0{\cdot}0006)$$
und:
$$\pi_{e_{10}} - \pi_{e_2} = 0{\cdot}0670\ (\pm 0{\cdot}0006).$$

Durch Subtraktion entsprechender Gleichungen, folgt:

$$(\pi_{e_{20}} - \pi_{n_{20}}) - (\pi_{e_{10}} - \pi_{n_{10}}) = 0{\cdot}0166$$
und:
$$(\pi_{e_{10}} - \pi_{n_{10}}) - (\pi_{e_2} - \pi_{n_2}) = 0{\cdot}0304,$$

während wir, wenn die Änderung der Oberflächenspannung nur von einem rein elektrostatischen Effekt[1]) herrührte, erwartet haben würden:

$$(\pi_{e_{20}} - \pi_{n_{20}}) - (\pi_{e_{10}} - \pi_{n_{10}}) = 0$$
und:
$$(\pi_{e_{10}} - \pi_{n_{10}}) - (\pi_{e_2} - \pi_{n_2}) = 0.$$

Abweichungen ähnlicher Art ergeben sich, wenn Lösungen von anderen Konzentrationen untersucht werden. Dasselbe Ergebnis kann sehr

[1]) Es kann aus den obigen und ähnlichen Versuchen ebenfalls abgeleitet werden, dass die Änderung der Oberflächenspannung im absteigenden Ast im allgemeinen kein eindeutiger Einfluss eines Amalgams sein kann.



leicht durch den weiter oben zuerst beschriebenen Apparat erläutert werden. Fig. 14 zeigt eine Kurve für $^1/_2$-norm. KJ und eine andere für dieselbe Lösung mit der Veränderung, dass die $^1/_2$-norm. KJ-Lösung, in welche die Kapillare zuerst eintauchte, ersetzt war durch $^1/_2$-norm. KNO_3, dessen Dissociationsgrad 16 % kleiner ist als der der $^1/_2$-norm. KJ-Lösung. Die berechnete Potentialdifferenz zwischen $^1/_2$-norm. KNO_3 und $^1/_2$-norm. KJ ist wohl eher kleiner als 0·001 Volt — ein Betrag, welcher bei dem Massstabe, in welchem die Kurven gezeichnet sind, kaum erkennbar sein würde — so dass der beobachtete Abstand zwischen den parallelen Teilen der Kurven höchst wahrscheinlich zum Teil dem

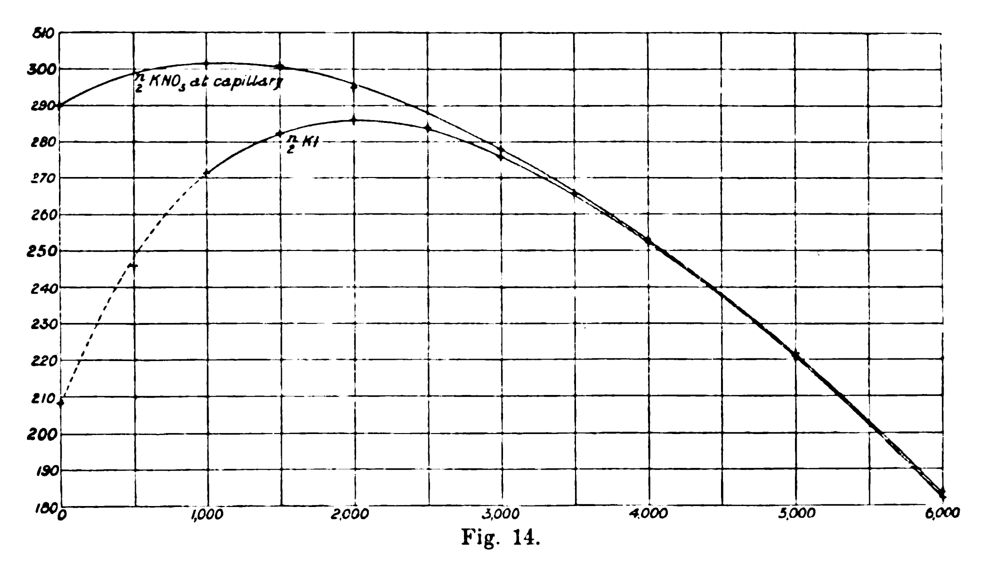


Fig. 14.

Einfluss der verschiedenen Konzentrationen der Kaliumionen auf die Oberflächenspannung zuzuschreiben ist.

Da es über den Zweck dieser Arbeit hinausgeht, die quantitative Beziehung zwischen den möglichen Ioneneinflüssen und der Oberflächenspannung zu ermitteln, so wird es unnötig sein, weitere Beispiele anzuführen, welche ergeben, dass die Oberflächenspannung im allgemeinen teilweise durch die chemische Natur der Lösung bestimmt ist. Es soll jedoch hervorgehoben werden, dass nichts Aussergewöhnliches in der Vermutung liegt, dass, wenn die von der Lösung zur Elektrode gerechnete Potentialdifferenz zunimmt, der Einfluss des Kations hervortritt, während umgekehrt der Einfluss des Anions zunehmend erkennbar wird, wenn jene abnimmt. Denn wenn über ein hinreichendes Gebiet die Potentialdifferenz in dem obigen Sinne geändert wird, bekommen wir

eine ersichtliche Verbindung des Quecksilbers mit dem Anion (und nicht nur eine molekulare Schicht der Verbindung) auf der einen Seite, und mit dem Kation (Amalgam) auf der anderen. Ob die Bildung dieser Verbindungen plötzlich erfolgt, so bald die Potentialdifferenz zwischen der Lösung und der Elektrode gewisse Beträge erreicht, oder ob dieselbe Zwischenstufen durchläuft, in welchen die Oberflächenhäutchen nur molekulare Mengen der Verbindungen von allmählich zunehmender Konzentration enthalten, ist eine Frage, zu deren Beantwortung unsere Kenntnisse unzulänglich sind.

Beziehung zwischen den Elektrokapillarkurven für *KCl* und *KJ* und Messungen mit Tropfelektroden an Lösungen dieser Salze.

In der Deutung der Phänomene der Tropfelektrode ist ein Punkt, welcher hier erwähnt werden soll, da derselbe mit der Frage der Potentialdifferenzen zwischen *KCl* und *KJ* eng verknüpft ist. Wenn zugegeben wird, dass die Potentialdifferenz zwischen $^1/_2$-norm. *KCl* und $^1/_2$-norm. *KJ* vernachlässigt werden kann, so folgt aus den Versuchen, dass die Potentialdifferenz zwischen tropfendem Quecksilber und *KCl* (unter den von Paschen beschriebenen Bedingungen) von derjenigen zwischen tropfendem Quecksilber und *KJ* sehr verschieden ist. Zu gleicher Zeit folgt, dass, wenn die Potentialdifferenz zwischen einer Kaliumchloridlösung und Quecksilber Null ist, und die Oberflächenspannung den Maximalwert erreicht hat, die von der Lösung zur Elektrode gerechnete Potentialdifferenz einen beträchtlichen Wert hat, wenn die Oberflächenspannung in einer Kaliumjodidlösung den Maximalwert hat.

Das von Paschen[1]) (in Verfolgung der Versuche von Ostwald[2]) für Chloride und Jodide, unter anderen Salzen, erhaltene Ergebnis, dass die zur Erzeugung des Maximums der Oberflächenspannung für eine gegebene Lösung erforderliche elektromotorische Kraft identisch ist mit der Spannung einer Kette, welche dieselbe Lösung enthält und als Elektroden eine etwa so grosse Quecksilberelektrode wie im Elektrometer und eine Tropfelektrode, deren Strahl in der Oberfläche der Lösung diskontinuierlich wird, scheint auf den ersten Anblick eine überzeugende Bestätigung der Helmholtzschen Theorie des Elektrometers zu sein. Aber thatsächlich genügt es für dieses Ergebnis, dass die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und der Lösung im Maximum

[1]) Wied. Ann. **41** (1890).

[2]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 938.

der Oberflächenspannung dieselbe ist wie die Potentialdifferenz zwischen der Tropfelektrode (nach dem Typus von Paschen) und der Lösung.

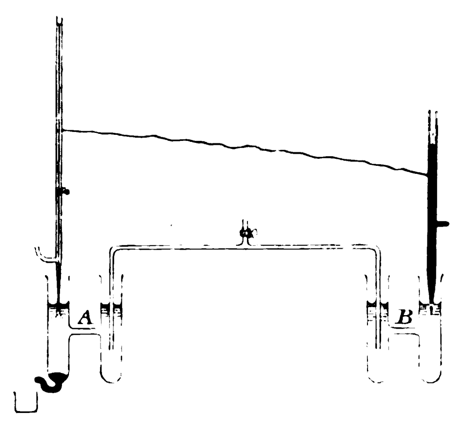


Fig. 15.

Eine Tropfelektrode und eine Kapillarelektrode wurden in der in der Fig. 15 angegebenen Weise verbunden.

Das Quecksilber der Tropfelektrode fiel in das Gefäss *A*, welches eine dünne vertikale Vorrichtung hatte, so dass das Niveau der darin befindlichen Flüssigkeit mit Bezug auf die Spitze der Tropfelektrode verändert werden konnte. Die Kapillarelektrode tauchte in die Flüssigkeit des Gefässes *B* ein. Die beiden Elektroden waren direkt durch einen Draht verbunden, *A* und *B* durch einen Heber.

Die Oberflächenspannung wurde unter vier verschiedenen Bedingungen gemessen, und zwar wenn:

1. *A* und *B* mit $^1/_2$-norm. KCl,
2. *A* und *B* mit $^1/_2$-norm. KJ gefüllt waren,
3. wenn *A* mit $^1/_2$-norm. KCl und *B* mit $^1/_2$-norm. KJ, oder
4. *A* mit $^1/_2$-norm. KJ und *B* mit $^1/_2$-norm. KCl gefüllt war.

Die Kapillarelektrode bildete einen Bestandteil des oben beschriebenen Elektrometers, und die Kurven, welche dieselbe für $^1/_2$-norm. KJ und $^1/_2$-norm. KCl respektive ergab, wurden vorher bestimmt.

Aus dem Verhalten des Kapillarmeniskus konnte leicht erkannt werden, wenn der Strahl der Tropfelektrode sich in der Oberfläche der Lösung in *B* teilte. Tauchte der Strahl vollkommen in die Flüssigkeit ein und wurde dann die letztere allmählich abgelassen, so wuchs entsprechend die Oberflächenspannung der Kapillarelektrode im allgemeinen bis zu einem Maximalwert an und änderte sich dann in derselben Weise wie in dem Falle, wenn die Tropfelektrode nicht vorhanden war —, wodurch angezeigt wurde, dass die Verbindung zwischen den Elektroden aufgehört hatte.

In den Fällen 1 und 2 nahm die Kapillarelektrode (innerhalb der Beobachtungsfehler) ihre maximale Oberflächenspannung an, wenn die Tropfelektrode sich in der Oberfläche der Flüssigkeit in *A* teilte. So lagen die Messungen für $^1/_2$-norm. KCl zwischen 31·3 und 31·35; für $^1/_2$-

norm. KJ ergaben mehrere Beobachtungen 29·41. Die entsprechenden Werte der maximalen Oberflächenspannung für die Elektrokapillarkurven waren 31·4 und 29·43. Im Falle 3 lag die kapillare Oberflächenspannung zwischen 26·38 und 26·31, und aus dem Verhalten des Kapillarmeniskus, wenn der Strahl der Tropfelektrode über der Oberfläche der Flüssigkeit sich abtrennte — die Oberflächenspannung nahm allmählich ab — ging hervor, dass dies einem Punkte auf dem ansteigenden Teile der $^1/_2$-norm. KJ-Kurve entsprach. Der horizontale Abstand zwischen den Oberflächenspannungen 29·43 und 26·35 auf der $^1/_2$-norm. KJ-Kurve entspricht einem Unterschied der zugeschalteten elektromotorischen Kräfte von ungefähr 0·28 Volt. Daher folgt aus den obigen Beobachtungen, dass, wenn die Potentialdifferenz zwischen $^1/_2$-norm. KJ und $^1/_2$-norm. KCl vernachlässigt werden kann, die Potentialdifferenz zwischen einer Paschenschen Elektrode und der Lösung (gerechnet von der letzteren zur ersteren) 0·28 Volt grösser ist, wenn die Lösung $^1/_2$-norm. KJ als wenn dieselbe $^1/_2$-norm. KCl ist.

Die Beobachtung im Falle 3 wird durch diejenige im Falle 4 unterstützt. In diesem Falle lag die beobachtete Oberflächenspannung der Kapillare zwischen 30·48 und 30·5 im Augenblick der Unterbrechung der elektrischen Leitung zwischen der Tropfelektrode und der Lösung; aber die Oberflächenspannung nahm nach der Unterbrechung zu, woraus sich ergiebt, dass die angegebene Zahl einem Punkte auf dem absteigenden Aste der KCl-Kurve entsprach. Der horizontale Abstand zwischen dem Maximum und 30·5 auf der KCl-Kurve ist etwa derselbe wie im ersteren Falle. Er entspricht einer Potentialdifferenz von etwa 0·24 Volt. Beide Ergebnisse sind etwas unsicher, was zum Teil auf die Schwierigkeit der Bestimmung der genauen Lage der Maxima der Oberflächenspannung auf den Kapillarkurven zurückgeführt werden kann; aber da die beobachteten Einflüsse so beträchtlich sind, und da sie durch die weiter unten beschriebenen Resultate gestützt werden, so kann in Betreff ihrer Bedeutung kein Zweifel bestehen. Die Ergebnisse können ferner durch Versuche, welche denjenigen von Paschen ähnlich sind, und zwar durch Bestimmung der Potentialdifferenzen von Ketten des Typus:

$$Hg \mid KJ \parallel KCl \downarrow$$

geprüft werden, wo der vertikale Pfeil die Tropfelektrode andeutet. Es wurden die folgenden annähernden Resultate erhalten:

$$\overset{+}{Hg} \mid {}^1/_2\text{-norm.}\, KCl \parallel {}^1/_2\text{-norm.}\, \overset{-}{KCl} \downarrow = 0{\cdot}522 \text{ Volt}$$

$$Hg \mid {}^1/_2\text{-norm.}\, KCl \parallel {}^1/_2\text{-norm.}\, KJ \downarrow = 0{\cdot}784 \text{ „}$$

$$Hg \mid {}^1/_2\text{-norm.}\, KJ \parallel {}^1/_2\text{-norm.}\, KJ \downarrow = 0{\cdot}383 \text{ „}$$

$$Hg \mid {}^1/_2\text{-norm.}\, KJ \parallel {}^1/_2\text{-norm.}\, KCl \downarrow = 0{\cdot}127 \text{ „}$$

Das erste und zweite Resultat ergeben 0·262 Volt und das dritte und vierte 0·256 Volt als Unterschiede zwischen den Potentialdifferenzen

$^1/_2$-norm. $KJ \downarrow$ und $^1/_2$-norm. $KCl \downarrow$[1]).

Der Unterschied in den chemischen Vorgängen während des Tropfens des Quecksilbers in KJ und KCl resp. wird augenfällig gemacht, wenn ein Tropfen Phenolphthaleïnlösung bei jedem Versuch zur Lösung gegeben wird. Die Lösung wird im Falle des Jodkaliums sehr viel schneller blassrot gefärbt als in dem des Kaliumchlorids, woraus anscheinend hervorgeht, dass unter den angegebenen Bedingungen die Verbindung des Quecksilbers mit dem Jod der Lösung, in welche ersteres tropft, sehr viel schneller erfolgt als mit dem Chlor.

Zusammenfassung.

1. Die Lippmann-Helmholtzsche Theorie des Kapillarelektrometers umfasst zwei Annahmen.

2. Die erste Annahme würde sich auf jede elektrolytische Zelle beziehen. Eine Folgerung aus dieser, welche sich für jede Zelle mit einer grossen und kleinen Elektrode ergiebt, ist die, dass die Änderung der Potentialdifferenz an der Kapillarelektrode eines Elektrometers gleich der zugeschalteten elektromotorischen Kraft ist.

Um die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Potentialdifferenz unter der Annahme, dass die erste Auffassung korrekt ist, zu ermitteln, ist es notwendig, den möglichen Einfluss der Depolarisation auf die Elektrokapillarkurve, d. i. die Kurve, welche die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und der zugeschalteten elektromotorischen Kraft darstellt, zu ermitteln. Eine Methode zur direkten Untersuchung des Depolarisationsstromes wird beschrieben und benutzt. Eine Schätzung der Grösse des depolarisierenden Einflusses wird gegeben und die Umstände, unter denen der Einfluss bemerkenswert werden kann, werden erörtert.

3. Die zweite Annahme der Lippmann-Helmholtzschen Theorie, dass die Elektrokapillarphänomene durch eine einfache Veränderung der elektrostatischen Oberflächenenergie bestimmt werden, führt zu zwei Schlüssen, von denen jeder Widersprüche mit den Thatsachen ergiebt.

a) Die Gestalt der Elektrokapillarkurve ist in bemerkenswerter Weise abhängig von der Natur und der Konzentration des Elektrolyts,

[1]) Ich habe, nachdem dies geschrieben war, gefunden, dass G. Meyer (Wied. Ann. 56 (1895) die elektromotorische Kraft einer Kette den Typus $\downarrow$ norm. KCl norm. $KJ \downarrow$ bestimmt und zu 0·284 Volt bestimmt hat. Die oben beschriebenen Beobachtungen stehen mit diesem Ergebnis in Übereinstimmung.



und die Depolarisation ist vollkommen unzureichend, die Abhängigkeit zu erklären.

b) Der Schluss, dass die Potentialdifferenz zwischen der Lösung und der Kapillarelektrode Null ist, wenn die Oberflächenspannung ihren maximalen Wert hat, führt zu der notwendigen Annahme von grossen Potentialdifferenzen zwischen gewissen Lösungen.

4. Die Hypothese, dass die Potentialdifferenz zwischen gleich konzentrierter Lösungen von Kaliumchlorid und -jodid vernachlässigt werden kann, besitzt einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Durch frühere Beobachter ist gezeigt worden, dass, wenn diese Hypothese richtig ist, die Punkte maximaler Oberflächenspannung auf den Elektrokapillarkurven für die obigen Lösungen nicht die Bedeutung haben können, welche die Helmholtz'sche Theorie denselben beilegt.

Es wird in der Abhandlung gezeigt, dass die erste Hypothese der Lippmann-Helmholtz'schen Theorie in vollkommener Übereinstimmung mit der die Potentialdifferenz zwischen KCl und KJ betreffenden Hypothese ist, wenn die sehr genau bekannten „absteigenden" Äste der Elektrokapillarkurven betrachtet werden.

5. Wenn die beiden eben erwähnten Hypothesen berechtigt sind, gelangen wir zu dem Ergebniss, dass die Oberflächenspannung von Quecksilber (für ein gewisses Gebiet von Potentialdifferenzen) in zwei Lösungen für eine gegebene Potentialdifferenz zwischen dem Quecksilber und den respektiven Lösungen dieselbe ist, wenn die Lösungen gleich konzentriert sind und dasselbe Kation besitzen.

Eine Erweiterung dieses Ergebnisses zeigt, dass dasselbe unabhängig von den Kationen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ oder $H^{\cdot}$ ist.

7. Die für die KCl und KJ Kurven gefundenen Beziehungen können auf die anderen bekannten Fälle, in denen die Elektrometerkurven und die Berechnungen der Flüssigkeitspotentiale sich zu widersprechen scheinen, ausgedehnt werden, um die scheinbaren Widersprüche zu erklären. Einige von den Fällen sind untersucht worden.

8. Die unter 4, 5 und 6 angegebenen Resultate würden eine direkte und genaue Methode zur Bestimmung von Potentialdifferenzen zwischen gleich konzentrierten Lösungen ergeben und könnten auf den Fall von Lösungen verschiedener Konzentrationen ausgedehnt werden.

9. Durch eine Untersuchung der Beziehungen zwischen den Kurven für ungleich konzentrierte Lösungen desselben Salzes ist wahrscheinlich gemacht worden, dass die Elektrokapillarkurven nie vollkommen frei von anderen Einflüssen als elektrostatischen sind.

10. In Bestätigung von früheren von G. Meyer auf einem etwas



verschiedenen Wege gefundenen Ergebnissen wird gezeigt, dass, wenn die Potentialdifferenz zwischen *KCl* und *KJ* sehr klein ist, das Potentialgefälle von einer halbnormalen Lösung von *KJ* zu einer Tropfelektrode vom Paschenschen Typus um etwa ein Viertel Volt grösser ist als dasjenige einer halbnormalen Lösung von *KCl* zur gleichen Elektrode.

In gleicher Weise ist der Potentialabfall von *KJ* zu Quecksilber, wenn die Oberflächenspannung die maximale ist, ungefähr ein Viertel Volt grösser als derjenige von *KCl* zu Quecksilber ist, wenn die Spannung der die Lösung vom Quecksilber trennenden Oberfläche ihr Maximum erreicht hat.

Diese Ergebnisse folgen aus direkten Beobachtungen mit Tropfelektroden und bilden einen weiteren Stützpunkt für die Ansicht, dass die erste Hypothese der Lippmann-Helmholtzschen Theorie berechtigt, die zweite aber unberechtigt ist.

Über die Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in amylalkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium.

Von

Richard Löwenherz.

(**Der Inhalt dieser Mitteilung und der folgenden wurde auf der 71. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in München 1899 vorgetragen.**)

Einleitung.

Vor kurzem veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift **29**, 401. 1899 eine Mitteilung über „Versuche über die Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Benzols.“ Um die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogenverbindungen zahlenmässig auszudrücken, hatte ich zu bestimmen versucht, wie schnell sich diese Verbindungen zersetzen, wenn man sie in Natriumamylat enthaltendem Amylalkohol auflöst und das Gemisch eine bestimmte Zeitlang auf 125° erhitzt. Es stellte sich aber hierbei heraus, dass man auf diese Weise keine konstanten Zahlen erhalten kann, wenigstens nicht auf einfachem Wege, weil durch den Zutritt der Luft die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr bedeutend erhöht wird. Auch bei den Versuchen, wo Luft in das Reaktionsgemisch eingeleitet wurde, konnten keine konstanten Zahlen erhalten werden, weil die Zersetzungsgeschwindigkeit davon abhängig war, wie schnell die Luft hindurchgeleitet wurde. Immerhin konnte festgestellt werden, dass sich unter diesen Bedingungen das Jodbenzol sehr bedeutend schneller als das Brombenzol und dieses wiederum sich sehr bedeutend schneller als das Chlorbenzol zersetzt. Wenn auch konstante Zahlen erhalten worden wären, so wäre doch zu erwarten, dass dieselben zunächst nur für die betreffende Reaktion gelten und nicht im allgemeinen das Verhältnis der Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen ausdrücken würden; aber überraschend dürfte doch wohl das in dieser und in der folgenden Arbeit mitgeteilte Resultat sein, dass bei der hier untersuchten Reaktion alle Halogenverbindungen sowohl der Fettreihe wie der Benzolreihe sich in ungefähr gleicher Weise zersetzen: diese Reaktion ist die Zersetzung der Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium.

Aus zufälligen äusseren Gründen sind zuerst Versuche mit Amylalkohol als Lösungsmittel angestellt worden, und diese werden in der vorliegenden Mitteilung beschrieben werden. Die in äthylalkoholischer Lösung angestellten Versuche sind zahlreicher und werden in kurzem veröffentlicht werden.

Experimenteller Teil.

1. Vorversuche.

Erwähnenswert sind zunächst folgende elektrolytische Versuche, auf die ich später eingehender zurückzukommen gedenke. In ein U-förmiges Rohr von ca. $1^1/_2$ cm innerem Durchmesser wurde verdünnte Schwefelsäure gegossen und in dem einen Schenkel über dieselbe ein Gemisch von Amylalkohol, Schwefelsäure und Jodbenzol geschichtet. Die verdünnte Schwefelsäure enthielt 35 Gewichtsteile Wasser und 65 Gewichtsteile Schwefelsäure. Die amylalkoholische Lösung enthielt 50 Gewichtsteile Amylalkohol, 20 Teile Schwefelsäure und 8 Teile Jodbenzol. Von letzterem Gemisch wurden je 15 ccm für jeden Versuch genommen; dasselbe leitet die Elektrizität schlecht.

Es wurde nun ein elektrischer Strom hindurchgeleitet, und zwar so, dass die eine Elektrode in dem einen Schenkel des U-Rohres in die wässerige Lösung und die andere Elektrode in die im anderen Schenkel befindliche amylalkoholische Lösung tauchte. Hierbei liess es sich leicht einrichten, dass die amylalkoholische Lösung nicht mit dem Gas in Berührung kam, das sich im anderen Schenkel entwickelte. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, dass, wenn in der amylalkoholischen Lösung sich die Anode befand, eine grosse Menge Halogen vom Jodbenzol abgespalten wurde, wobei sich aber die ganze Lösung stark dunkel färbt, so dass die organische Untersuchung der Zersetzungsprodukte vielleicht schwierig sein könnte.

Befand sich dagegen die Kathode in der amylalkoholischen Lösung, so konnte trotz der sich reichlich entwickelnden Menge von Wasserstoff nicht sicher eine Abspaltung des Halogens durch Titration festgestellt werden. Die Versuchsbedingungen waren folgende. Es standen mir mehrere Elemente, welche aber zusammen nur ca. 15 Volt hatten, zur Verfügung, und ich gedenke daher, den Versuch zu wiederholen, falls ich einen Strom von grösserer Spannung benutzen kann. Die Zusammensetzung der Lösungen habe ich oben angegeben. Die in den Amylalkohol tauchende Kathode war bei dem einen Versuch ein Platinblech, das eine Oberfläche von 1·2 cm im Quadrat hatte. Es wurde ein Strom

von 0·5—0·6 Ampère fünf Stunden hindurchgeleitet bei ungefähr 120°. Bei einem zweiten Versuch war die Kathode ein Platindraht von $^1/_2$ cm Länge und 0·4 mm Dicke. Der Strom, der in diesem Falle nicht genau gemessen werden konnte, da ich leider kein geeignetes Instrument zur Verfügung hatte, wird ca. 0·3 Ampère betragen haben und ging vier Stunden hindurch. Die Temperatur war ebenfalls 120°. Wie erwähnt, konnte in beiden Fällen durch Titration keine Abspaltung des Halogens sicher festgestellt werden. Durch grössere Stromstärke und feinere Hilfsmittel wie auf elektromorischem Wege würde man vielleicht eine Einwirkung konstatieren können. Dieses käme dann aber zunächst weniger in Betracht. Auf alle Fälle ist festgestellt, dass wenn überhaupt eine Einwirkung durch den auf diese Weise elektrolytisch entwickelten Wasserstoff stattfindet, dieselbe doch nur verhältnismässig gering ist. Auf dieses wichtige Ergebnis komme ich am Schlusse zurück.

Dagegen erhält man bekanntlich eine Abspaltung von Halogen durch geeignete Behandlung der betreffenden Verbindungen in alkoholischer Lösung mit Natrium oder mit Natriumamalgam. Es hat Kekulé[1]) hierauf eine analytische Methode zur Bestimmung der Halogene begründet, auf die ich in einer folgenden Abhandlung näher zurückkommen werde.

Ich habe nun zunächst Versuche mit metallischem Natrium angestellt. Ich setzte dasselbe in Scheiben zu einer amylalkoholischen Lösung der Halogenverbindungen. Darauf titrierte ich in einem Teil der Lösung die abgespaltene Menge Halogen und in einem anderen Teil die aufgelöste Menge Natrium. Aus diesen Vorversuchen ergab sich, dass die abgespaltene Menge des Halogens bis zu einem gewissen, näher zu bestimmenden, Grade 1. proportional der Konzentration der Halogenverbindung, 2. proportional der aufgelösten Menge Natrium war. Während man das erste vielleicht a priori vermuten konnte, ist es bei dem zweiten nicht der Fall. Wenn wir nämlich Natrium im Amylalkohol auflösen, so findet zunächst eine lebhafte Reaktion statt, die aber bald nachlässt und, wenn die Lösung ziemlich gesättigt an Natriumamylat ist, sehr träge wird. Daher könnte man a priori auch annehmen, dass die Wirkung der zuerst aufgelösten Menge Natrium der Grössenordnung nach verschieden von derjenigen der später sich auflösenden Menge ist.

Ich will gleich bemerken, um Missverständnissen vorzubeugen, dass es sich in diesem Teil der Arbeit nicht mehr um Reaktionsge-

[1]) Lieb. Ann. (Supplementband) 1861, 340.



schwindigkeiten handelt, sondern dass ich mich hier auf einem, wie es scheint, neuen Gebiete befinde, daher kann ich in dieser ersten Untersuchung dieses Thema nicht erschöpfend behandeln, sondern muss mich zunächst auf eine ganz allgemeine Orientierung über diese Reaktion beschränken.

2. Aufstellung einer Interpolationsformel.

Für eine Formel giebt es zunächst keine theoretische Begründung, und die im folgenden aufgestellte ist daher vorläufig nur eine empirische Interpolationsformel, deren Brauchbarkeit experimentell zu prüfen ist. Durch die Vorversuche war es, wie eben erwähnt, bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich gemacht worden, dass die abgespaltene Menge des Halogens einerseits ungefähr der Konzentration der Halogenverbindung und andererseits ungefähr der aufgelösten Menge Natrium proportional sei. Nehmen wir an, dass in beiden Fällen die Proportionalität eine vollkommene ist, so erhalten wir die folgende Formel.

Bezeichnen wir mit (Na) die aufgelöste Menge Natrium, und zwar in Grammatomen pro 1 Kilo[1]) Lösung, ferner mit a die ursprünglich vorhandene d. h. zum Alkohol zugesetzte Menge der Halogenverbindung und mit x die zersetzte Menge derselben. Es wurde $a = 100$ gesetzt, dann bedeutet x wieviel Prozent der Halogenverbindung zersetzt sind.

Es soll ferner k die zu suchende Konstante sein. Wie oben erwähnt, drückt dieselbe keine Geschwindigkeit aus. Ein geeigneter Name für diese Konstante dürfte vielleicht:

„Nutzeffekt"

sein.

Wir haben also:

$$\frac{dx}{d(Na)} = k \cdot (a - x),$$

folglich:

$$-\ln(a - x) = k \cdot (Na) + \text{konst.}$$

Als Anfangsbedingung haben wir: wenn $(Na) = 0$, dann ist auch $x = 0$; daher:

$$-\ln a = \text{konst.},$$

folglich:

$$-\ln(a - x) = k \cdot (Na) - \ln a$$

$$k = \frac{1}{(Na)} \cdot \ln \frac{a}{a - x}.$$

[1]) Aus experimentellen Gründen wird hier und später der Gehalt der Lösungen immer auf 1 kg berechnet. Die Umrechnung auf 1 Liter würde an den bis jetzt erhaltenen Resultaten wohl kaum etwas ändern.

Diese empirische Interpolationsformel[1]) ist also zunächst experimentell näher zu prüfen. Sie wird sich als genügend brauchbar zum Vergleich der Resultate erweisen.

An Stelle der natürlichen Logarithmen wurden die gewöhnlichen genommen.

3. Anordnung der Versuche.

Die Anordnung der Versuche war sehr einfach, besonders dadurch dass wegen des geringen Einflusses der Temperatur kein Thermostat nötig war.

In eine „Pulverflasche" von geeigneter Grösse wurde das Gemisch von einer gewogenen Menge Amylalkohol und einer gewogenen Menge Halogenverbindung hineingegossen. Der Amylalkohol war derselbe wie der für die in der ersten Mitteilung beschriebenen Versuche gebrauchte.

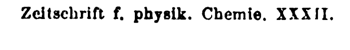
In diese Lösung wurden ein oder mehrere Scheiben Natrium von ca. $^1/_4$ bis 1 g geworfen. Es ist aber, um konstante Zahlen zu erhalten, nötig, während der Operation umzurühren. Es geschah dies anfangs vermittelst einer Turbine, später durch einen kleinen Heisluftmotor. Letzterer ist vorzuziehen, da er sicherer funktioniert. Als Rührer diente ein schlangenförmig gebogener Glasstab. Rührer von Witt sind hierfür nicht brauchbar, da das Natrium leicht inwendig festsitzen bleibt.

Nachdem das Natrium in die Lösung geworfen worden war, wurde von Zeit zu Zeit eine gewisse Quantität herausgenommen und diese Probe in zwei ungleiche Teile geteilt, welche je in einen gewogenen Erlenmeyer-Kolben, der etwas Wasser enthielt, gebracht wurden. Es wurde darauf wieder gewogen, und der grössere Teil diente dann zur Bestimmung des abgespaltenen Halogens durch Titration nach Volhard mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat und $^1/_{20}$-norm. Rhodanammonium und der kleinere zur Bestimmung der aufgelösten Menge Natrium durch Titration mit 0,1-norm. Salzsäure und Methylorange als Indikator.

Die eigentliche Operation dauert $^1/_2$ bis 1 Stunde, worauf häufig noch eine Stunde gerührt wurde, um zu sehen, ob durch das Alkali eine störende Zersetzung verursacht wird.

Da es sich bei den Versuchen herausstellte, dass die erreichte Genauigkeit nicht besonders gross war, was ich aber vorher nicht wissen konnte, so hätte ich auch, anstatt zu wägen, pipettieren können,

[1]) Vergl. die Formel für die unimolekularen Reaktionen $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$; die Zeit t ist hier durch die Menge Natrium (Na) ersetzt.





aber die Wägungen sind etwas genauer und nicht umständlich, besonders da auch so pipettiert wurde und daher die Zunahme der Gewichte der Kolben bei den zweiten Wägungen ungefähr bekannt war.

Bei den Berechnungen wurde zunächst der Gehalt an gelöstem Natrium berechnet. Es muss dann bei der Berechnung der abgespaltenen Menge des Halogens ein der Quantität des aufgelösten Natriums entsprechendes Gewicht von der abgewogenen Menge Flüssigkeit abgezogen werden. Es müsste hierbei noch beachtet werden, dass Wasserstoff entweicht, aber diese ganze Korrektion könnte wegen ihrer Kleinheit gewöhnlich überhaupt vernachlässigt werden. Dann muss zu der gefundenen Menge Natrium noch eine dem Gehalt an abgespaltenem Halogen entsprechende Menge Natrium, welche als Halogennatrium vorhanden ist, addiert werden. Diese letztere Korrektion ist bedeutend. Die in den Tabellen stehenden Zahlen sind alle auf diese Weise korrigiert worden.

Ich werde nun zunächst die Brauchbarkeit der Interpolationsformel an mehreren Versuchen mit Jodbenzol prüfen und darauf folgende Verbindungen in dieser Reihenfolge untersuchen:

Chlorbenzol, Benzylchlorid, Isobutyljodid, Brombenzol und Isobutylbromid.

4. Genauere Versuche.

a. Versuche mit Jodbenzol; allgemeiner Verlauf der Reaktion.

In der Tabelle 1 stehen die Versuche, die mit Jodbenzol in einer Lösung, die 0·1 g Molekül dieser Verbindung in einem Kilo Lösung enthielt, bei 25° gemacht worden sind.

Trotzdem ich die Reaktion so weit verfolgte, bis 50 % Jodbenzol zersetzt waren, und die Lösung ungefähr halb so viel Natriumamylat enthielt, als sie bei dieser Temperatur enthalten kann, stimmen die einzelnen Konstanten sowohl unter sich als auch die Mittel aus beiden Versuchsreihen nämlich, 0·371 und 0·354, gut überein. Die aufgestellte Interpolationsformel bewährt sich also für den vorliegenden Zweck sehr gut. Damit ist natürlich noch nicht bewiesen, dass die beiden Voraussetzungen, von denen wir ausgegangen sind, beide vollständig richtig sind. Es können z. B. die Abweichungen von der Proportionalität bei beiden Bedingungen derartig sein, dass sie sich gegenseitig bis zu einem gewissen Grade aufheben.

Ich habe daher zwei Versuchsreihen angestellt mit Lösungen, die ein Viertel so konzentriert wie die in Tabelle 1 waren, also ungefähr

Tabelle 1.

Jodbenzol.

25°. Konzentration: Ungefähr 0·1 g Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 11·83 g Jodbenzol und 605·2 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·205	16·27	0·376
0·504	35·67	0·380
0·638	43·54	0·389
0·714	45·32	0·367
0·868	49·76	0·345
		Mittel: 0·371

Versuchsreihe b.

Genommen: 6·15 g Jodbenzol und 321·7 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·161	11·92	0·343
0·334	25·18	0·377
0·589	38·97	0·364
0·747	45·79	0·356
0·945	51·25	0·330
		Mittel: 0·354
		Mittel aus a. und b.: 0·363

Tabelle 2.

Jodbenzol.

25°, Konzentration: Ungefähr 0·025 g Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 4·90 g Jodbenzol und 995·1 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·334	17·22	0·246
0·589	28·96	0·252
0·938	41·71	0·250
		Mittel: 0·249

Versuchsreihe b.

Genommen: 4·82 g Jodbenzol und 995·2 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·298	14·36	0·226
0·611	27·69	0·230
0·915	41·41	0·254
		Mittel: 0·236
		Mittel aus a. und b.: 0·243

0·025 g-Moleküle Jodbenzol in einem Kilo Lösung enthielten. Die Resultate sind in Tabelle 2 enthalten. Auch hier stimmen die Konstanten untereinander und ebenso die Mittel 0·249 und 0·236 gut überein. Aber das Mittel aus allen Konstanten der Tabelle 2, nämlich 0·243 ist bedeutend niedriger als dasjenige der Konstanten der Tabelle 1. nämlich 0·363. Wir sehen hieraus, dass in diesem Falle der „Nutzeffekt" nicht ganz genau der Konzentration des Jodbenzols proportional ist, sondern in diesem Fall mit abnehmender Konzentration abnimmt. Aber in Anbetracht der grossen Konzentrationsänderung, 4:1, ist die Abweichung verhältnismässig doch nur so klein, dass die aufgestellte Interpolationsformel verwendbar bleibt. (Näheres hierüber in der folgenden Mitteilung.)

Die zweite Voraussetzung für die Interpolationsformel war, dass die zersetzte Menge proportional der gelösten Menge Natrium ist. Daher sind in Tabelle 3 Versuche mitgeteilt worden, wo schon vor Beginn der Operation, d. h. vor dem Zufügen von Jodbenzol 0·576 g-Atome Natrium in einem Kilo Lösung vorhanden waren, während die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Natriumamylat ungefähr 2 g-Atome Natrium enthält. Natürlich muss bei der Berechnung diese schon vorhandene Menge Natrium in Abzug gebracht werden. Die in Tabelle 3 enthaltenen Werte weichen beträchtlich von denen in Tabelle 1 enthaltenen ab und sind höher als die letzteren: dass Mittel ist hier 0·564. Nun hatte ich aber schon oben darauf hingewiesen, dass die Reaktion beim Auflösen von Natrium im Amylalkohol anfangs sehr lebhaft verläuft und dann nachlässt, so dass die Wirkung des anfangs aufgelösten Natriums 100 oder 1000 mal verschieden von der des später sich lösenden sein könnte. Da die Lösung von Anfang an schon etwa ein Viertel der überhaupt aufnehmbaren Menge enthielt, so ist es ein befriedigendes Resultat, dass die in Tabelle 1 und 3 enthaltenen Konstanten von derselben Grössenordnung sind. Daher ist auch von diesem Gesichtspunkt aus die Brauchbarkeit der Interpolationsformel für den vorliegenden Zweck eine genügende. Diese Abweichung ist vielleicht auch nur eine sekundäre Erscheinung, weil der Amylalkohol nicht rein ist. (Näheres hierüber in der folgenden Mitteilung.)

Die Tabelle 4 enthält Versuche, die mit einer Lösung von Jodbenzol, die 0·1 g-Molekül in einem Kilo Lösung enthält, bei 50° ausgeführt sind. Die Konstanten stimmen unter sich und die Mittel 0·201 und 0·210 ebenfalls sehr gut überein.

Das Mittel der Konstanten ist 0·206, während bei 25° nach Tabelle 1 erhalten wurde 0·363. Der „Nutzeffekt" ist also bei 50° bedeutend

kleiner als bei 25°. Man hätte eher wohl das Gegenteil erwarten können. Ich komme in der Zusammenfassung auf dieses Ergebnis zurück.

Tabelle 3.

Jodbenzol

bei Anwesenheit von 0·576 g-Atome Natrium für 1 kg Lösung von Anfang an. Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung.

25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 5·185 g Jodbenzol und 247·9 g Natriumamylat + Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung nach Abzug von 0.576 g-Atome $= Na$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·1407	18·08	0·616
0·3978	41·98	0·594
0·579	51·45	0·542
		Mittel: 0·584

Versuchsreihe b.

Genommen: 4·83 g Jodbenzol und 232·4 g Amylalkohol + Natriumamylat.

0·338	36·24	0·579
0·546	50·13	0·553
0·706	55·79	0·502
		Mittel: 0·545

Mittel aus a. und b.: 0·564

Tabelle 4.

Jodbenzol.

50°. Konzentration: Ungefähr 0·1 g Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 5·54 g Jodbenzol und 279·3 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·182	8·05	0·200
0·478	20·00	0·203
0·833	31·82	0·200
		Mittel: 0·201

Versuchsreihe b.

Genommen: 5·49 g Jodbenzol und 275·9 g Amylalkohol.

0·142	6·25	0·198
0·280	12·90	0·214
0·565	24·77	0·219
		Mittel: 0·210

Mittel aus a. und b.: 0·206

b. Versuche mit Chlorbenzol.

Wir haben in der ersten Mitteilung gesehen, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Chlorbenzols von einer ganz anderen Grössenordnung ist als die des Jodbenzols. Obwohl es sich hier nicht um Zersetzungsgeschwindigkeiten, sondern um den „Nutzeffekt" handelt, so wäre doch, auch analog dem sonstigen Verhalten, ebenfalls ein mehr oder minder grosser Unterschied zwischen den Konstanten des Jodbenzols und des Chlorbenzols zu erwarten gewesen. Tabelle 5 lehrt uns aber das Gegenteil. Die Versuche sind ebenso wie die in Tabelle 1 angestellt. Während dort das Mittel für das Jodbenzol 0·363 war, ist es hier für das Chlorbenzol 0·348. Die Differenz zwischen beiden liegt innerhalb der Versuchsfehler! Wir haben also hier das überraschende Resultat, dass sich Jodbenzol und Chlorbenzol unter diesen Umständen in ungefähr gleicher Weise zersetzen.

Übrigens stimmen auch hier die Konstanten der einzelnen Versuche sehr gut mit einander überein.

Tabelle 5.

Chlorbenzol.

25°. Konzentration: Ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 2·69 g Chlorbenzol und 241.7 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Chlorbenzol in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·164	12·25	0·347
0·393	27·36	0·354
0·692	41·52	0·337
		Mittel: 0·346

Versuchsreihe b.

Genommen: 2·66 g Chlorbenzol und 242·4 g Amylalkohol.

(Na)	x	k
0·111	8·44	0·345
0·397	28·14	0·362
0·591	37·40	0·344
		Mittel: 0·350
		Mittel aus a. und b.: 0·348

c. Versuche mit Benzylchlorid.

Ebenso wie zwischen Chlorbenzol und Jodbenzol ein grosser Unterschied zu erwarten war, so war auch ein bedeutender zwischen Chlorbenzol und Benzylchlorid zu vermuten gewesen. Die mit Benzylchlorid angestellten Versuche, die in gleicher Weise wie die in Tabelle 1 und 5

gemacht waren, sind in Tabelle 6 enthalten. Die einzelnen Konstanten stimmen wiederum sehr gut überein. Das Mittel aus allen Konstanten ist 0·342, also innerhalb der Versuchsfehler gleich dem für Chlorbenzol = 0·348 und dem für Jodbenzol 0·363 gefundenen. Es dürfte dies wohl ebenfalls ein vollständig unerwartetes Resultat sein.

Tabelle 6.

Benzylchlorid.

25°. Konzentration: Ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 4·06 g Benzylchlorid und 320·5 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Benzylchlorid in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·0342	2·31	(0·296)
0·179	13·26	0·345
0·798	45·15	0·327
		Mittel 0·336

Versuchsreihe b.

Genommen: 4·12 g Benzylchlorid und 321·2 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Benzylchlorid in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·0538	4·00	0·330
0·237	18·37	0·373
0·690	41·54	0·338
		Mittel 0·347

Mittel aus a. und b. 0·342

d. Versuche mit Isobutyljodid.

Da Benzylchlorid kein eigentliches Methanderivat ist, wenn es auch das Halogen in der Seitenkette hat, so habe ich noch mit dem wahren Methanderivat Isobutyljodid Versuche angestellt. Die Resultate stehen in Tabelle 7. Das Mittel aus allen Konstanten ist 0·337. Also ist auch hier die Konstante ungefähr dieselbe wie beim Jodbenzol und Chlorbenzol, während das Gegenteil zu erwarten gewesen war.

Sehen wir uns die Tabelle 7 näher an, so bemerken wir, dass bei beiden Versuchsreihen die Konstante mit zunehmender Zersetzung sinkt. Der Grund für diese Erscheinung ist vielleicht darin zu suchen, dass die eine Voraussetzung für die Interpolationsformel nicht streng erfüllt ist, indem der „Nutzeffekt" nicht proportional der Konzentration des Isobutyljodid ist, sondern bei der hier betrachteten Verdünnung sich nicht unbedeutend mit der Konzentration ändert. Ein Beispiel hierfür im umgekehrten Sinne haben wir bei dem Brombenzol, das ich nun betrachten will.

Tabelle 7.

Isobutyljodid.

25°, Konzentration: Ungefähr 0·1 g Moleküle in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 4·45 g Isobutyljodid und 242·0 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Isobutyljodid in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·100	8·66	0·393
0·449	30·52	0·352
0·760	38·23	0·275
		Mittel: 0·340

Versuchsreihe b.

Genommen: 4·39 g Isobutyljodid und 241·6 g Amylalkohol.

0·300	22·62	0·372
0·546	34·35	0·335
0·727	38·56	0·291
		Mittel: 0·333
		Mittel aus a. und b.: 0·337

e. Versuche mit Brombenzol.

Die Tabelle 8 enthält Versuche, die mit Brombenzol bei einer Konzentration von 0·1 g-Molekül in 1 Kilo Lösung ausgeführt worden sind. Wir sehen hier, dass die Konstanten mit zunehmender Zersetzung sehr stark anwachsen. Trotzdem diese Versuche mit Brombenzol zu den ersten gehörten, die ich angestellt hatte, so nahm ich doch an, dass diese Abweichung nicht an der Formel als solche liegt, sondern dass hierfür ein besonderer Grund vorhanden ist, z. B., dass der „Nutzeffekt" in diesem Falle sehr bedeutend mit der Verdünnung zunimmt. Dass dieses in der That so ist, lehrt uns Tabelle 9, wo die Versuche mit Brombenzol bei einer Konzentration von ungefähr 0·025 g-Molekül in 1 Kilo Lösung enthalten sind. Es sind wirklich hier die Konstanten bedeutend höher als in Tabelle 8. Andererseits ist zunächst beachtenswert, dass die Zahlen für den „Nutzeffekt" nun gut konstant geworden sind. Trotzdem also die für gewöhnlich gewählte Konzentration von 0·1 g-Molekül in 1 Kilo Lösung nur 1 bis 2% der Halogenverbindung enthält, scheint hernach, um konstante Zahlen zu erhalten, eine noch grössere Verdünnung in vielen Fällen nötig zu sein.

Zu bemerken ist noch, dass das Mittel aus Tabelle 9 nämlich 0·305 für das Brombenzol nun wiederum mit den beiden anderen Verbindungen erhaltenen Konstanten ungefähr übereinstimmt. Andererseits ist

Tabelle 8.

Brombenzol.

25°. Konzentration: Ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 3·81 g Brombenzol und 241·9 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Brombenzol in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·139	3·05	0·097
0·529	15·62	0·139
0·774	28·23	0·186

Versuchsreihe b.

Genommen: 3·79 g Brombenzol und 241·8 g Amylalkohol.

0·225	5·27	0·104
0·513	18·42	0·172
0·748	31·02	0·216

Tabelle 9.

Brombenzol.

25°. Konzentration: Ungefähr 0·025 g-Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 1·276 g Brombenzol und 322·6 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Brombenzol in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·201	12·85	0·297
0·725	38·70	0·293
0·919	47·60	0·306
		Mittel: 0·299

Versuchsreihe b.

Genommen: 1·270 g Brombenzol und 322·0 g Amylalkohol.

0·132	9·11	0·314
0·344	21·77	0·310
0·588	34·16	0·309
		Mittel: 0·311

Mittel aus a. und b.: 0·305

zu beachten, dass die beim Jodbenzol nach Tabelle 2 für dieselbe Konzentration von 0·025 g-Molekül erhaltene Konstante 0·243 war, und mit der abnehmenden Konzentration im Gegensatz zum Brombenzol abgenommen hatte, wodurch sie nun etwas kleiner als die des Brombenzols 0·305 ist.

Ich habe jetzt noch das Verhalten einer anderen Bromverbindung, nämlich das des Isobutylbromids untersucht.

f. Versuche mit Isobutylbromid.

Die Resultate von den mit Isobutylbromid bei einer Konzentration von 0·1 g-Molekül in 1 Kilo Lösung angestellten Versuchen sind in Tabelle 10 enthalten. Auch bei dieser Bromverbindung sind die Konstanten bedeutend niedriger als bei den Jodverbindungen und den Chlorverbindungen, aber nicht so klein wie beim Brombenzol. Es müsste auch hier noch eine andere Konzentration untersucht werden. Aber ich habe hiermit die Versuche mit Amylalkohol als Lösungsmittel vorläufig abgeschlossen. Eine eingehendere Untersuchung erfolgt in der nächsten Mitteilung, wo ich die mit Äthylalkohol, der wegen seiner Reinheit vorzuziehen ist, angestellten Versuche beschreiben werde. Auch aus äusseren Gründen stand mir leider nicht genügend Zeit zur Verfügung, um die mit Amylalkohol als Lösungsmittel erhaltenen Resultate zunächst weiter verfolgen zu können.

Tabelle 10.

Isobutylbromid.

25°. Konzentration: Ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 3·26 g Isobutylbromid und 241·8 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Isobutylbromid in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·119	5·39	0·202
0·311	17·18	0·263
0·670	28·91	0·221
		Mittel: 0·229

Versuchsreihe b.

Genommen: 3·25 g Isobutylbromid und 241·9 g Amylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atome für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Isobutylbromid in Prozent $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·145	5·71	0·176
0·397	20·37	0·249
0·747	31·36	0·219
		Mittel: 0·215
		Mittel aus a. und b.: 0·222

Schluss.

Zusammenfassung und Diskussion der Resultate.

In meiner ersten Mitteilung über „Versuche über die Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Benzols“ war gefunden worden, dass Jodbenzol, Brombenzol und Chlorbenzol bei der dort untersuchten Reaktion sich sehr verschieden zersetzen. Bei der hier in Frage kommenden

Reaktion dagegen ergab sich, dass alle bisher untersuchten Verbindungen sowohl der Benzolreihe wie der Fettreihe sich in gleicher Weise zersetzen.

Die in der vorliegenden zweiten Mitteilung untersuchte Reaktion bestand darin, dass zu einer amylalkoholischen Lösung der Halogenverbindung metallisches Natrium zugesetzt und dann von Zeit zu Zeit bestimmt wurde, wieviel Natrium sich gelöst und wieviel Halogen sich hierdurch abgespalten hatte. Die mehr organische als physikalisch-chemische Untersuchung der Zersetzungsprodukte wird voraussichtlich demnächst erfolgen.

Es ist nun fraglich, ob bei dieser Reaktion der „naszierende“ Wasserstoff das Wirksame ist. Denn zunächst konnte nicht sicher nachgewiesen werden, dass elektrolytisch entwickelter Wasserstoff eine Abspaltung des Halogens hervorruft. Dieses spricht nicht dafür, dass bei der anderen hier betrachteten Reaktion es der Wasserstoff ist, der die Zersetzung bedingt. Ebenfalls sprechen dafür nicht die Thatsachen, dass sich alle Halogenverbindungen in ungefähr gleichmässiger Weise zersetzen und besonders noch der Umstand, dass beim Jodbenzol gefunden wurde, dass sich bei 25° mehr zersetzt als bei der höheren Temperatur 50° und nicht umgekehrt. Die Reaktion dürfte hiernach nicht so einfach sein; so könnten z. B. folgende beiden Reaktionen gleichzeitig nebeneinander verlaufen:

$$\begin{array}{l} 1. \\ 2. \end{array} \left\{ \begin{array}{l} Na + C_5H_{11}OH = C_5H_{11}ONa + H \\ 2\,Na + C_6H_5J + C_5H_{11}OH = C_6H_6 + NaJ + C_5H_{11}ONa \end{array} \right.$$

Je nachdem nun die eine oder die andere Reaktion überwiegt, wird etwas mehr oder weniger Halogen abgespalten werden. Ich will noch darauf aufmerksam machen, dass bei den hier untersuchten Lösungen, die ungefähr 0·1 g Molekül Halogenverbindung enthalten, auf 1 g Molekül zersetzte Halogenverbindung ungefähr 10 gelöste g Atome Natrium kommen, so dass der grösste Teil des Wasserstoffs entweicht. Beim Äthylalkohol als Lösungsmittel habe ich grössere Konzentrationen der Halogenverbindungen untersucht.

Um die bei diesen Zersetzungen erhaltenen Resultate mit einander vergleichen zu können, wurde die Interpolationsformel:

$$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a - x}$$

aufgestellt, wo (Na) die aufgelöste Menge Natrium, a die ursprüngliche vorhandene Menge der Halogenverbindung und x die zersetzte Menge derselben bedeutet. Für die Konstante k, welche hier keine Reaktions-

geschwindigkeit ausdrückt, wurde die Bezeichnung:

„Nutzeffekt“

gewählt.

Diese Interpolationsformel erwies sich als sehr gut brauchbar, und die Konstanten weichen wenig voneinander ab, ebenso wie die Mittel der einzelnen Versuchsreihen, besonders bei Jodbenzol, Chlorbenzol und Benzylchlorid.

Es wurden die beiden Voraussetzungen, unter denen die Formel aufgestellt war, geprüft. Versuche mit Jodbenzol in einer amylalkoholischen Lösung, die schon Natrium gelöst enthielt, gab etwas zu hohe Zahlen, doch war die Differenz nicht zu gross, so dass die Formel in dieser Beziehung noch brauchbar ist, besonders da die Abweichung an der Unreinheit des Amylalkohols liegen kann.

Häufig muss eine grössere Verdünnung genommen werden, um eine Konstanz zu erzielen. In der vorliegenden Arbeit haben wir als Beispiel dafür das Brombenzol, indem bei einer Lösung von 0·1 g Molekül keine konstanten Zahlen, wohl aber solche bei einer Konzentration von 0·025 g Molekül in 1 kg Lösung erhalten wurden. Während beim Brombenzol der „Nutzeffekt“ mit wachsender Verdünnung zunahm, nahm er beim Jodbenzol hierbei ab.

In der folgenden Tabelle 11 habe ich das Mittel der Konstanten für die einzelnen Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 11.

	0·1 g-Mol. in 1 kg Lösung	0·025 g-Mol. in 1 kg Lösung
Jodbenzol	0·363	0·243
Brombenzol		0·305
Chlorbenzol	0·348	
Benzylchlorid	0·342	
Isobutyljodid	0·337	
Isobutylbromid	0·222	

Die Abweichungen der Konstanten der einzelnen Verbindungen sind verhältnismässig so gering, dass man sagen kann, die Verbindungen zersetzen sich praktisch unter den genannten Umständen alle in ungefähr gleicher Weise.

Mit Äthylalkohol als Lösungsmittel ist eine grössere Anzahl von Verbindungen untersucht worden.

Auffallend ist noch, dass bei 50° die Konstante, der „Nutzeffekt“, kleiner ist als bei 25° (vergl. Arrhenius, diese Zeitschrift **28**, 317. 1899.)

Im allgemeinen sind diese Versuche nicht so sehr genau, da ich aus äusseren Gründen nicht so viel Zeit darauf verwenden konnte. Durch Arbeiten mit ganz wasserfreiem und möglichst reinem Amylalkohol dürften vielleicht etwas andere (höhere) Zahlen erhalten werden. Die Wiederholung derselben erschien mir aber vorläufig nicht nötig, da die eingehendere Untersuchung mit dem reinen Äthylalkohol als Lösungsmittel erfolgt ist und zum Vergleich mit diesen Resultaten die hier beschriebenen genau genug sind. Ausserdem habe ich schon Versuche mit Natriumamalgam und mit anderen Metallen als Natrium ausgeführt und werde dieselben bald veröffentlichen.

Königsberg i. Pr., im Juli 1899.

Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid[1]).

Von

W. Reinders.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Prof. Bakhuis Roozeboom[2]) hat vor einiger Zeit eine theoretische Betrachtung über die Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen gegeben, welche durch eine experimentelle Untersuchung des Systems $TlNO_3 - KNO_3$ von van Eyk[3]) befestigt wurde.

Die nachfolgende Arbeit liefert einen zweiten Beitrag zur Bestätigung der genannten Theorie. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom wählte ich das System $HgBr_2 - HgJ_2$ zur Untersuchung.

HgJ_2 besteht in zwei Modifikationen, die eine rot und tetragonal ist bei niederen, die andere, gelb und rhombisch, ist bei höheren Temperaturen beständig. Der Umwandlungspunkt ist durch die Untersuchungen von Rodwell[4]) und Schwarz[5]) festgestellt auf 126°—127°.

Von $HgBr_2$ ist nur eine Modifikation bekannt, eine rhombische. Rammelsberg konstatierte, dass diese isomorph ist mit gelbem HgJ_2.

Weiter bekam Oppenheim[6]) aus Allyljodid und Quecksilberbromid, in Aceton gelöst, gelbe Krystalle, welche, aus Äther umkrystallisiert, einen Gehalt von 48·82 % Hg zeigten. Er schrieb ihnen die Formel $HgJBr$ zu, welche theoretisch 49·1 % Hg erheischt.

Dass diese Substanz keine isomorphe Mischung ist, achtet er erwiesen durch die Eigenschaft, ungeändert zu sublimieren, und durch die Thatsache, dass, als mehr Jodid zugefügt wurde, rote Krystalle neben den gelben aus der Lösung krystallisierten, die er nach der Analyse für

---

[1]) Nach meiner Dissertation, erschienen 21. September 1899.

[2]) Diese Zeitschr. **30,** 385 und 413 (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **30,** 430 (1899).

[4]) Phil. Trans. **173,** 1141 (1882).

[5]) Preisschrift.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **2,** 571.

reines HgJ_2 hielt. Er suchte noch nach Brom, konnte es aber nicht auffinden. Als dritter Grund für die Annahme einer Verbindung galt die Bestimmung des Schmelzpunktes 229°, der gerade in der Mitte lag zwischen seinen Bestimmungen der Schmelzpunkte von HgJ_2 und $HgBr_2$, 238° und 222°.

Groth[1]) untersuchte diese neue Verbindung krystallographisch und fand sie isomorph mit $HgBr_2$ und gelbem HgJ_2.

Diese Thatsache machte die Auffassung Oppenheims sehr unwahrscheinlich. Eine Verbindung zweier isomorpher Stoffe, welche wieder isomorph mit beiden ist, war nicht sehr wahrscheinlich. Auch die Lage des Schmelzpunktes sagt nichts, denn bei einer Verbindung kann er gleich hoch, höher oder niedriger liegen als bei den Komponenten.

Eine erneute Untersuchung war deshalb wünschenswert.

§ 1. Bildung der Mischkrystalle aus den Schmelzen.

1. Bestimmung der Erstarrungskurven.

Das benutzte $HgBr_2$ wurde durch allmähliches Zufügen von Brom zu Quecksilber unter Wasser bereitet und durch Umkrystallisieren gereinigt. Beim Trocknen bei einer Temperatur von 70—80° wurden aber die rein weissen Krystalle etwas zersetzt und grau. Auch wenn sie aus Alkohol umkrystallisiert und bei 60° getrocknet waren, trat diese Zerlegung ein. Ich trocknete sie deshalb bei möglichst niedriger Temperatur und reinigte sie durch Sublimation in einer Porzellanschale, welche auf einem Sandbade erwärmt wurde und bedeckt war mit einer anschliessenden umgekehrten Krystallisierschale. Das Bromid sublimierte in schönen weissen Nadeln, und in der Porzellanschale blieb nur wenig schwarzer Rückstand.

Das benutzte HgJ_2 war ein Präparat von Merck „purissimum", nochmals umsublimiert.

Aufsteigend mit 10% Differenz von reinem $HgBr_2$ zu reinem HgJ_2 wurde an mehreren Mischungen die Temperatur bestimmt, bei der sich die ersten Krystalle aus der Schmelze absetzten, und, wenn möglich, auch die Temperatur, wobei alles fest geworden war, der Endpunkt der Erstarrung.

Die Bestimmungen wurden gemacht in einem Apparat, wie ihn van Eyk bei seinen Untersuchungen gebrauchte. (Siehe die Figur diese Zeitschrift **30**, 431.) Nur war die Öffnung D vertikal angebracht zur Einführung eines Thermometers im Ölbade. Die Temperatur desselben wurde

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 574.

während der Erstarrung immer 7—8° unter der Temperatur der Schmelze gehalten.

Die Versuche wurden angestellt mit etwa 30 g Mischung. Quecksilberbromid und -jodid sublimieren bei ihren Schmelzpunkten bereits deutlich, ein Übelstand, der die Zusammensetzung der Mischung ändern und die Ablesung des Thermometers unmöglich machen könnte. Das Rohr wurde darum halbwegs geschlossen mit einer Korkscheibe von einigen mm Dicke. In der Mitte derselben war eine Öffnung, in die das Thermometer passte. Diese dünne Scheibe liess das Thermometer frei in seinen Bewegungen als Rührer der Schmelze und schloss die Dämpfe fast vollkommen ab.

Ein Thermometer nach Anschütz in 0,2° geteilt und korrigiert nach einem Normalthermometer wurde in die Schmelze getaucht. Im allgemeinen war die beobachtete Überschmelzung gering, höchstens 0,6°. Gewöhnlich dauerte die Erstarrung längere Zeit, ungefähr eine Stunde. Als Endpunkt der Erstarrung habe ich die Temperatur angegeben, bei der keine Flüssigkeit mehr zu sehen war, und das Thermometer anfing schneller zu sinken.

Tabelle 1 giebt das Resultat dieser Bestimmungen.

Tabelle 1.

Mol. % $HgBr_2$	Anfang der Erstarrung	Diff. pro 10%	Ende der Erstarrung
100	236·5°		236°
90	228·8	— 7·7°	226
80	222·2	— 6·6	219
70	217·8	— 4·4	217
65	216·6	— 1·7	216
60	216·1		215·5
55	216·3	+ 1·2	216
50	217·3		216
40	221·1	+ 3·8	218
30	227·8	+ 6·7	223
20	236·2	+ 8·4	231
10	245·5	+ 9·3	242
0	255·4	+ 9·9	254

Bessere Übersicht giebt die graphische Darstellung Fig. 1. Auf der horizontalen Axe sind die Konzentrationen von 100% $HgBr_2$ bis 100% HgJ_2, auf der vertikalen Axe die Temperaturen ausgesetzt. Die Anfangspunkte der Erstarrung werden dargestellt durch die obere Kurve *ACB*, die C_L-Kurve, die vollkommen kontinuierlich ist, mit einem Minimum bei 59% $HgBr_2$ und 216,1°.

Jetzt musste die Zusammensetzung der Krystalle bestimmt werden, welche mit den verschiedenen Schmelzen im Gleichgewichte sind,

wozu die ersten Krystalle, welche sich beim Erstarren absetzen, analysiert wurden.

Um diese zu bekommen, wurde der Apparat benutzt, der van Eyk für denselben Zweck angewendet hat (siehe diese Zeitschr. **30**, 432).

Hierbei zeigten sich aber Schwierigkeiten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind lange Feder und Blättchen, welche sich oft am Rande festsetzen. Ward nun die Mutterlauge abgesaugt, so bildeten die Krystalle auf der Platingaze keine dichte Schicht, sondern eine lockere Anhäufung. Die Schmelze konnte nicht scharf davon abgesaugt

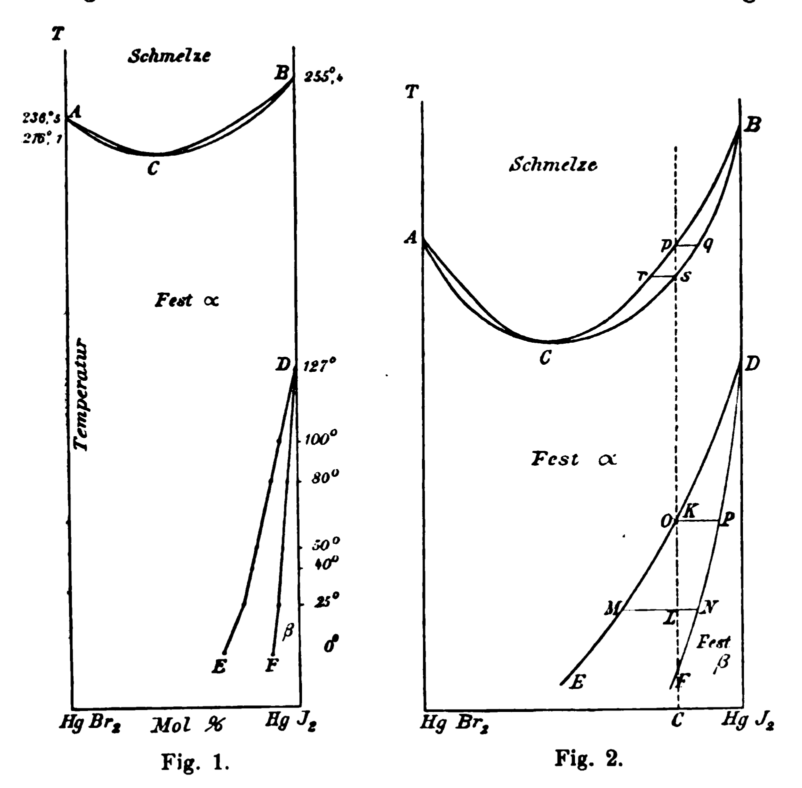


Fig. 1. Fig. 2.

werden, es blieb zu viel zwischen den Krystallen hängen. Für die Analyse wurden deshalb nicht die Krystalle auf der Gaze verwendet, sondern die Krystallblätter, welche vom Rande und Stöpsel aus nach der Mitte gewachsen waren, und von denen die Mutterlauge gut hatte ablaufen können. Wie sich später zeigen wird, ist der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen den Krystallen und der Mutterlauge gering. Der Fehler, welchen die kleine Menge anhängender Mutterlauge in der Zusammensetzung der Krystalle verursachen könnte, bleibt dadurch gering.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt: 0·5—1 g wird gelöst in 10 ccm 30% $Na_2S_2O_3$-Lösung[1]). Ist alles gelöst[2]), dann wird mit Wasser bis 50—60 ccm verdünnt, $(NH_4)_2S$ zugefügt und fünf Minuten gekocht. Das Präzipitat setzt sich alsdann, und die überstehende Flüssigkeit wird durch einen Gooch-Tiegel filtriert. Das Präzipitat wird dann noch zwei- oder dreimal mit verdünnter NH_4Cl-Lösung gekocht und zum Schlusse mit heissem Wasser gewaschen; es wird dabei so viel wie möglich im Kolben zurückgehalten und erst am Ende in den Tiegel gespült. Danach wird mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

In dieser Weise war und blieb das Filtrat immer klar. Die Resultate sind sehr befriedigend:

0·7940 g $HgBr_2$	gaben	0·5126 g HgS,	berechnet 0·5120
0·9765 g „	„	0·6300 g „	„ 0·6303
0·8381 g HgJ_2	„	0·4292 g „	„ 0·4288

Der Fehler ist also nicht grösser als 0·1%; er wird aber grösser, wenn man aus dem Gehalt an Hg die Quantitäten $HgBr_2$ und HgJ_2 in einer Mischung berechnen will.

Es lässt sich berechnen, dass bei der Analyse von 1 g Substanz ein Fehler von 1 mg HgS an der Jodseite einen Fehler von 1%, an der Bromseite einen Fehler von 0.6% $HgBr_2$ zur Folge haben wird. Die Resultate sind verzeichnet in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Mol-% $HgBr_2$ in der Schmelze C_L	Angewandt für die Analyse	Gefunden HgS	Mol-% $HgBr_2$ in den Krystallen C_S	Mittelwerte von C_S
30	1·4013	0·7640	29·2	28·9
	1·3988	0·7616	28·7	
40	1·9040	1·0598	39·0	38·5
	0·9208	0·5113	38·0	
50	1·0100	0·5746	48·7	49·1
	1·4622	0·8334	49·5	
60	0·9587	0·5601	60·0	59·9
	1·0871	0·6348	59·8	
65	1·7502	1·0386	66·6	66·6
70	1·6464	0·9868	70·8	70·5
	1·2184	0·7292	70·1	
80	1·0320	0·6346	81·2	81·2

Auch hier giebt die graphische Darstellung bessere Übersicht.

Wir setzen dazu in Fig. 1 neben den Punkt, der die Erstarrungstemperatur und die Zusammensetzung der Schmelze andeutet, den Punkt,

[1]) Nach Meusel, Ber. d. d. chem. Ges. 3, 125.

[2]) Bei Krystallen mit viel Bromid kann die Lösung sich ein wenig trüben durch anfängliche Ausscheidung von HgS. Dieses schadet aber nichts.



der die Zusammensetzung der Krystalle angiebt, welche sich bei dieser Temperatur aus der Schmelze absetzen, und vereinigen die also erhaltenen Punkte zur unteren Kurve ABC, der C_S-Kurve. Wir sehen, dass diese sehr nahe der C_L-Kurve verläuft und sie im Minimum berührt. Dies wird bestätigt durch die Vorgänge, welche sich beim Erstarren zeigten.

2. Diskussion der Erstarrungskurven.

Beim Erstarren können zwei Fälle stattfinden:

1. Die Abkühlung geschieht sehr langsam, alle Verzögerung bleibt ausgeschlossen. Die Erstarrung einer Schmelze von einer Konzentration c (siehe die schematische Fig. 2) fängt an bei p. Es scheiden sich die Krystalle q ab. Die Zusammensetzung der Schmelze ist jetzt geändert, und während der Abkühlung durchläuft sie alle Punkte von p bis r. Die zuerst gebildeten Krystalle sind aber nicht im Gleichgewicht mit der geänderten Schmelze. Auch sie werden ihre Zusammensetzung ändern und bei sinkender Temperatur die Punkte von q bis s durchlaufen. Bei der Temperatur von r und s geht die letzte Menge Schmelze im festen Zustande über, und ist alles erstarrt zu homogenen Mischkrystallen von der Zusammensetzung c.

2. Die Abkühlung findet schnell statt. In diesem Falle besteht die Möglichkeit, dass die zuerst gebildeten Krystalle nicht oder wenig im stande sind, sich mit der neuen Schmelze ins Gleichgewicht zu setzen. Die Flüssigkeit setzt alsdann bei jeder niederen Temperatur etwas andere Krystalle ab, deren Zusammensetzung links von q gelegen ist. Sinkt die Temperatur bis zu C, dann haben Flüssigkeit und Krystalle gleiche Zusammensetzung, und wird die letzte Menge erstarren zu Krystallen C. Die erstarrte Menge besteht in solchem Fall aus Mischkrystallen verschiedener Zusammensetzung, die zwischen q und C liegen.

Geht die Kühlung so schnell, dass die Schmelze fortwährend stark unterkühlt ist, dann kann ausserdem das Thermometer in der erstarrenden Schmelze stets einige Grade unter C anzeigen, bevor die letzte Menge fest geworden ist.

Es ist leicht einzusehen, dass bei meinen Versuchen Fall 1 nahezu sich verwirklicht hat. Dazu haben wir nur das Erstarrungsintervall, welches bei den Versuchen der Tabelle 1 bestimmt worden ist, zu vergleichen mit demjenigen, welches sich aus der Lage der beiden ABC-Kurven Fig. 1 ableiten lässt, welche konstruiert sind nach den zugehörigen C_S- und C_L-Werten.



Die Differenz zwischen Anfangs- und Enderstarrungspunkt ist nach Tabelle 1 im Teile AC höchstens 3°, im Teile BC höchstens 5°. Sie steigt von A oder B bis C zuerst, um nachher abzunehmen bis 0·6. Dagegen ist aus der Lage der beiden Kurven, welche nach Tabelle 2 festgestellt sind, abzuleiten, dass die grösste Differenz 2° betragen sollte, um im Minimum Null zu werden.

Die direkt beobachteten Werte sind also nur wenig grösser als diejenigen, welche bei normalem Gang der Erstarrung der graduellen Umwandlung der zuerst abgesetzten Mischkrystalle hätten beobachtet werden müssen.

Die Erstarrung, welche bei unseren Versuchen stattgefunden hat, ist also beinahe aber nicht völlig langsam genug gewesen, dass die successiven Gleichgewichtszustände zwischen Schmelzen und Mischkrystallen sich haben einstellen können. Jedenfalls zeigt sich, dass die Umbildung der zuerst entstandenen Mischkrystalle nicht so ganz schwierig ist.

Das Resultat der Untersuchung ist also, dass wir hier das erste genau untersuchte Beispiel haben des Erstarrungstypus 3 von Bakhuis Roozeboom[1]). Nur ist noch nötig festzustellen, dass keine Verwechselung möglich ist mit anderen Fällen, worin auch ein Minimum auftreten kann. Durch die Bestimmung der C_S-Werte (Tabelle 2) ist ganz sicher gestellt, dass sowohl an der Bromid- als an der Jodidseite Mischkrystalle entstehen. Daher wäre nach Prof. Bakhuis Roozeboom[2]) nur noch Verwechselung möglich mit Erstarrungstypus 5, welcher z. B. auftritt im System $KNO_3 - TlNO_3$.

Stellen wir daher den Vergleich an:

1. Bei Typus 5 bestehen zwei Anfangserstarrungskurven, die sich in einem scharfen Schnittpunkt begegnen. In unserem Fall ist aber die Kontinuität im Minimum vollkommen sicher. Zwischen 60 und 65 °/₀ ist die Erniedrigung des Schmelzpunktes nur 0·5° und zwischen 60 und 55 °/₀ nur 0·2°; während sie zwischen 100 und 95 °/₀ und zwischen 0 und 5 °/₀ 5° beträgt.

2. Bei Typus 3 soll im Minimum eine homogene Krystallmasse entstehen; bei Typus 5 ein Konglomerat zweier Mischkrystallarten.

Wenn die zwei Krystallarten sehr verschieden sind (wie im Beispiel van Eyks), wird sich ihr Auftreten beim Minimumpunkt der Kurve leicht feststellen lassen. Wenn dieser Unterschied geringer ist, ist diese Aufgabe bereits nicht leicht; noch schwieriger wird es jedenfalls sein, zu konstatieren, dass nur eine Krystallart sich gebildet hat.

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 396 (1899). [2]) Diese Zeitschr. **30**, 410 (1899).

Wiewohl also keinerlei Anzeige für die Bildung zweier Krystallarten im Minimumpunkt unserer Kurve sich kennbar gemacht hat, ist dieser Beweisgrund der unsicherste.

3. Beim Typus 3 scheidet die Schmelze rechts und links vom Minimum Mischkrystalle ab, deren Zusammensetzung zuerst wenig, dann mehr und nachher wieder weniger abweicht von derjenigen der Schmelze. Bei 60 %, ein wenig links vom Minimum, war die Differenz 0·1 %, weiter links oder rechts vom Minimum 1 bis 1·5 %. Beim Typus 5 dagegen wird die Differenz $C_S - C_L$ im Minimum immer deutlich ausgesprochen sein und rechts und links davon meistens kleiner werden.

4. Der Endpunkt der Erstarrung ist für Mischungen nahe am Minimum nicht immer derselbe wie das nach Typus 5 zu erwarten wäre. Die Merkmale des Typus 3 sind also wohl völlig sicher gestellt.

Vergleichen wir nun dieses Resultat mit den Beobachtungen Oppenheims (l. c.), so sehen wir, dass die Existenz der Verbindung *HgBrJ* aus einer Reihe zufälliger und ungenauer Beobachtungen abgeleitet ist.

Es besteht nämlich eine kontinuierliche Reihe gelber Mischkrystalle, von $HgBr_2$ bis HgJ_2 (nur der letzte Teil ist bei Zimmertemperatur instabil, wie sich später zeigen wird). Dass er nun gerade die Mischung mit 50 % $HgBr_2$ gefunden hat, ist die natürliche Folge des Verhältnisses, worin er Jodid und Bromid zusammenbrachte. Weiter sagt er, dass diese Krystalle ungeändert sublimiert und aus Äther umkrystallisiert werden können. Dies nun ist nur wahr in Bezug auf die Farbe und Totalzusammenstellung; die verschiedenen Fraktionen der Krystalle im Sublimat und aus der Lösung werden verschieden sein (siehe weiter unten die Löslichkeitsversuche).

Die Bestimmung der Schmelzpunkte ist offenbar sehr roh geschehen. Er giebt an für $HgBr_2$ 222°, für HgJ_2 238° und für *HgBrJ* 229°, während wir oben gefunden haben 236·5°, 255·4° und 217·3°. Der Schmelzpunkt der Krystalle mit 50 % $HgBr_2$ liegt deshalb gar nicht gerade in der Mitte zwischen denen von $HgBr_2$ und HgJ_2, sondern viel niedriger. Ebenso wenig liegt das Minimum bei der Mischung mit 50 % Mol.

§ 2. Umwandlungen der Mischkrystalle HgJ_2 — $HgBr_2$.

Für die Bestimmung des Umwandlungspunktes bei Elementen oder Verbindungen können folgende Methoden angewandt werden:



1. Die dilatometrische Methode, wobei die Volumänderung bei der Umwandlung gemessen wird.

2. Die thermische Methode, wobei die Wärmetönung der Umwandlung sich durch eine Verlangsamung in der Abkühlungs- oder Erwärmungsgeschwindigkeit kundgiebt.

3. Die optische Methode, wobei die Änderung der optischen Eigenschaften beobachtet sind.

4. Die Identitätsmethode. Hierbei wird die Temperatur bestimmt, wobei das elektrische Potential, die Löslichkeit, die Dampfspannung u. s. w. gleich geworden sind für die beiden Zustände.

Für Mischkrystalle ist der Wert dieser verschiedenen Methoden nicht derselbe wie für einfache Stoffe oder Verbindungen. Dies erhellt sofort aus der Betrachtung des Ergebnisses der Umwandlungsversuche, wie es in Fig. 2 schematisch dargelegt ist in den beiden Kurven DE und DF. Oberhalb der Kurve DE bestehen nur homogene Mischkrystalle (d. h. hier vom rhombischen Typus), unterhalb DF nur β-Krystalle (tetragonale rote), ganz in Übereinstimmung mit der theoretischen Ableitung von Bakhuis Roozeboom[1]). Von einem Umwandlungspunkt kann deshalb nicht mehr die Rede sein; bei einer bestimmten Konzentration werden wir eine Reihe von Temperaturen durchlaufen, bevor wir bei Abkühlung aus dem α-Gebiete ins Entmischgebiet eintretend, dieses wieder verlassen und ins β-Gebiet übergehen. Alle Verzögerungen ausgeschlossen, werden bei jeder Temperatur nebeneinander bestehen diejenigen α und β-Krystalle, die bezeichnet werden durch die Endpunkte einer Horizontallinie zwischen DE und DF für je eine bestimmte Temperatur, wie OP und MN.

Diese werden, immer ihre Zusammensetzung ändernd, schliesslich übergehen in homogene Mischkrystalle β von der nämlichen Zusammenstellung wie die ursprünglichen α-Krystalle.

Nehmen wir dies in Betracht, dann zerfallen die vier Methoden in zwei Klassen.

Bei Methode 1—3 gehen wir aus von Mischkrystallen bestimmter Zusammensetzung, und bestimmen wir das Temperaturintervall, in dem ihre Umwandlung stattfindet. Ist dieses Trajekt gross, so wird es durch keine der drei Methoden genau zu bestimmen sein.

Nach Methode 4 jedoch bestimmen wir, welche koëxistierenden Phasen verschiedener Zusammensetzung bei konstanter Temperatur im Gleichgewicht sind. Bei den Mischkrystallen wird dann die Analyse dieser Phasen die Endpunkte der horizontalen Linie zwischen DE und

[1]) Diese Zeitschr. 30, 413 (1899).

DF kennen lehren. Diese Methode bleibt deshalb für Mischkrystalle dieselbe wie für die einfachen Körper oder Verbindungen.

Bei der Bestimmung der Kurven *DE* und *DF* wurden alle vier Methoden angewandt.

Die Mischkrystalle, welche für die ersten drei erforderlich waren, habe ich bekommen durch Zusammenschmelzen von abgewogenen Mengen HgJ_2 und $HgBr_2$.

Die erstarrte Masse war gelb. Bei reinem HgJ_2 wurde sie, nach Abkühlung bis zur Zimmertemperatur, spontan rot, und Mischungen, welche wenig $HgBr_2$ enthielten, wurden nach einiger Zeit auch freiwillig rot. Stieg aber der $HgBr_2$-Gehalt über 5 %, dann geschah das nicht mehr; die erstarrte Menge blieb auch nach Tagen und Wochen gelb, und trat in den Mischungen bis 10 % auch dann und wann ein roter Streif auf, so breitete dieser sich nicht merkbar aus; sogar einige Stunden Abkühlung auf — 60° vermochte die Umwandlung nicht zu bewirken.

Da bei Mischungen mit 5 % $HgBr_2$ und auch bei reinem HgJ_2 beobachtet war, dass der Übergang von gelb in rot oft mit Verzögerungen zu kämpfen hatte, wurde gezweifelt, ob die gelben Krystalle mit mehr als 5 % $HgBr_2$ bei gewöhnlicher Temperatur wohl alle stabil waren, und nach ein Mittel gesucht, um sie in den roten Zustand überzuführen. Dies wurde gefunden in anhaltendem Reiben. Mischungen bis zu 20 % $HgBr_2$ könnten durch langdauerndes Reiben in einem Mörser rot gemacht werden. War mehr als 20 % $HgBr_2$ anwesend, so gelang dies nicht mehr. Die späteren Untersuchungen haben gezeigt, dass die Umwandlung einer Mischung mit 25 % erst unterhalb 15° geschehen kann, dass sie aber bei jener Temperatur so schwer geschieht, dass für Gemenge mit mehr als 20 % die Möglichkeit, selbst durch Reiben in den roten Zustand überzugehen, sicher sehr gering ist.

1. Dilatometrische Methode.

Diese wird von den drei erstgenannten Methoden im allgemeinen die beste sein. Hier können wir die Umwandlung quantitativ verfolgen und bei jeder Temperatur durch den Stillstand der Flüssigkeitssäule konstatieren, ob wirklich Gleichgewicht eingetreten ist.

Eine erste Frage, welche hierbei hervortrat, war: welche Flüssigkeit ist zu gebrauchen? Es musste eine sein, welche HgJ_2 und $HgBr_2$ nicht oder wenig auflöst, da sonst durch Lösung der beiden Komponenten in einem anderen Verhältnisse, als worin sie in den Krystallen vorkommen, die Zusammensetzung der letzteren geändert wird.

Es wurde die Löslichkeit von HgJ_2 qualitativ geprüft in: Petroleum (Siedep. 160°—230°), Bromnaphtalin, Öl, Toluidin, Amylalkohol,

Pyridin. Alle lösen mehr oder wenig HgJ_2 bei höherer Temperatur und setzen es bei Abkühlung wieder ab.

Die Löslichkeit des $HgBr_2$ ist gewöhnlich viel grösser, wie quantitativ bestätigt wurde bei Aceton, Äthylalkohol und Diäthyloxalat.

Das war sehr unerwünscht, denn gerade bei Mischkrystallen, nahe an der HgJ_2-Seite war die Umwandlung am schönsten zu erwarten, und diese würden durch grössere Löslichkeit des $HgBr_2$ bald ihre Zusammensetzung ändern. Wenn aber die Löslichkeit gering ist und viel Salz genommen wird, kann der Fehler, durch die ungleiche Löslichkeit verursacht, auf ein Minimum reduziert werden. Daher habe ich noch einen Versuch machen wollen mit Öl aus der Fabrik in Delft, welches bei der qualitativen Prüfung eine sehr kleine Löslichkeit gezeigt hatte.

Zuerst wurde reines HgJ_2 genommen. 15 g Pulver wurden in das Dilatometer gebracht, dieses mit Öl gefüllt und nachher in einem Schwefelsäurebad mit Rührer erwärmt. Das Kapillarrohr des Dilatometers war auf folgende Weise gereinigt von Öltropfen: Es wurden oben in das Rohr einige Tropfen Xylol gebracht, die dort eine Säule von einigen cm bildeten. Indem jetzt oben ins Rohr geblasen wurde, konnte der Flüssigkeitssäule eine auf- und niedergehende Bewegung gegeben werden, wodurch nach und nach das Xylol nach unten lief und sich dort zu einer zweiten Flüssigkeitsäule sammelte, die alles Öl von den Wänden gelöst hatte. Darauf wurde es durch ein eingesenktes Kapillarrohr weggesaugt.

Tabelle 3.

Zeit	Temperatur des Bades	Höhe des Dilatometers in cm	Ausdehnung pro Grad in cm
11 Uhr 30 Min.	82·7°	2·42	
12 „ 0 „	100·7	7·53	0·29
12 „ 40 „	106·8	9·50	0·31
1 „ 30 „	114·8	11·78	0·29
2 „ 20 „	123·6	14·38	0·29
11 „ 50 „	125·3	14·90	0·32
12 „ 50 „	126·0	15·13	0·33
—	127·2	15·62 (Gelbe Punkte zu sehen)	
—	127·2 nach 50 Min.	15·90 daher Ausdehnung pro Min.	0·0056
—	127·9	16·67	
—	127·9 „ 20 „	16·86 „ „ „ „	0·009
—	128·8	17·19	
—	128·8 „ 16 „	17·32 „ „ „ „	0·008
—	129·7	18·01	
—	129·7 „ 47 „	18·56 „ „ „ „	0·011
—	132·6	19·80	
—	132·6 „ 25 „	20·14 „ „ „ „	0·013

Nun wurde, zur vollständigen Umwandlung die Temperatur einige Zeit auf 150° gehalten. Als die ganze Masse gelb war, wurde wieder gekühlt bis 129·0°; das Dilatometer wies jetzt 19·21.

Die ganze Umwandlung ist deshalb von einer Ausdehnung von $19{\cdot}21 - (14{\cdot}90 + 3{\cdot}7 \times 0{\cdot}3) = 3{\cdot}20$ cm begleitet[1]).

Vergleicht man diese Zahl mit der Ausdehnung bei 127° bis 132°, dann tritt gleich die Langsamkeit der Umwandlung hervor. Diese wird bei 127·2° merkbar und fängt dann an mit einer Geschwindigkeit von 0·0056 cm pro Minute. Bliebe diese Geschwindigkeit konstant, dann würde die Umwandlung erst in 9 Stunden vollendet sein. Da aber die Menge, welche umgewandelt werden muss, immer kleiner wird, muss auch die Menge, welche pro Minute übergeht, kleiner werden, und die Zeit, welche für die totale Umwandlung erforderlich ist, grösser sein als 9 Stunden. In Luft geht die Umwandlung bei derselben Temperatur viel schneller.

Diese Trägheit der Umwandlung bei reinem HgJ_2 liess erwarten, dass diese Methode für Mischkrystalle, wo die Umwandlung über eine Reihe von Temperaturen stattfindet, noch weniger gute Resultate geben würde.

Zugleich mit dem Versuch mit HgJ_2 war ein Dilatometer mit Mischkrystallen von 5% $HgBr_2$ eingesetzt. Das Resultat giebt Tabelle 4:

Tabelle 4.

Temperatur	Höhe des Dilatometers in cm	Ausdehnung pro Grad in cm
57·3	7·63	
		0·60
66·6	13·23	
		0·62
80·8	22·03	
		0·62
94·5	30·59	
		0·62
98·5	33·32	
		0·62
100·5	34·31	
		0·61
101·5	34·92	
		0·72
102·1	35·38	
		0·71
102·9	35·95	
		0·63
103·8	36·52	
103·8 nach 25 Min.	36·59	also Ausdehnung pro Min. 0·003
105·0	37·43	
105·0 nach 25 Min.	37·50	„ „ „ 0·003
106·7	38·56	
106·7 nach 22 Min.	38·72	„ „ „ 0·005
107·8	39·51	

[1]) Der Diameter des Kapillarrohres war 0·9 mm. Die Volumenausdehnung ist alsdann zu berechnen auf 20·2 cmm. Aus den Zahlen von Rodwell (loc. cit.) berechnen wir für diese 15 g auch eine Ausdehnung von 20·2 cmm.



Temperatur	Höhe des Dilatometers in cm	Ausdehnung pro Grad in cm
107·8 nach 40 Min.	39·61	also Ausdehnung pro Min. 0·003
108·5	40·17	
108·5 nach 35 Min.	40·30	„ „ „ 0·004
109·9	41·21	
109·9 nach 35 Min.	41·38	„ „ „ 0·005
110·8	41·98	
110·8 nach 35 Min.	42·26	„ „ „ 0·008
112·9	43·76	
nach 3 Stunden auf 113·5 zurück auf 112·9	45·08	

Die ganze Masse ist jetzt gelb geworden. Die ganze Ausdehnung beträgt, bei 102·9° berechnet, 45·08 — 10 × 0·693 — 35·95 = 2·82 cm.

Die Umsetzung wird bei 102° merkbar und hat bei 104° eine Geschwindigkeit von 0·003 cm. Nach einer halben Stunde ist das Gleichgewicht noch nicht erreicht, und wenn die ganze Umwandlung bei 104° vollendet sein musste, so würde dies nach Berechnung 16 Stunden dauern.

Vielleicht fängt sie schon früher an, aber mit so geringer Geschwindigkeit, dass diese sogar in einigen Stunden nicht wahrnehmbar ist.

Die Langsamkeit der Umwandlung[1]), nebst der Thatsache, dass keine Flüssigkeit gefunden werden könnte, worin die Quecksilbersalze sich nicht lösen, haben uns auf weitere Bestimmungen mit dem Dilatometer verzichten lassen.

---

[1]) Diese ist im Einklang mit der Bemerkung von Schwarz (l. c.) über Terpentinöl. Auch hierdurch wird die Umwandlung verzögert. Später wurde qualitativ die Löslichkeit von HgJ_2 in den folgenden Lösungsmitteln bei ihrem Siedepunkt untersucht und gefunden, dass die gelöste Quantität beträgt:

	Siedepunkt	
Essigsäure	119°	nicht viel
Diäthyloxalat	186°	ziemlich viel
Phenol (+ 20% Wasser)		wenig
Äthylenbromid	131°	ziemlich viel
Amylalkohol	137°	„ „
Amylacetat	133°	nicht viel
Amylbromid	119°	„ „
Amyljodid	150°	ziemlich viel (die Lösung wird violett)
Benzaldehyd	179°	viel
Bromoform	151°	ziemlich viel
Jodbenzol	190°	„ „ (die Lösung wird violett)
Methylenjodid	182°	viel
Pyridin	117°	wird zersetzt, so dass bei Temperaturerniedrigung kein HgJ_2 krystallisiert)
Terpentinöl	160°	ziemlich viel

2. Thermische Methode.

Die thermische Methode kann nur dienen, wenn die Umwandlung schnell genug geschieht und von genügend grossem Wärmeeffekt begleitet ist.

Für Mischkrystalle, wobei die Wärmetönung der Umwandlung sich über eine Reihe von Temperaturen ausdehnt, wird diese Methode oft zu wünschen übrig lassen. Obgleich Bellati und Lussana und auch van Eyk gute Resultate damit bekamen, liess sich erwarten, dass beim HgJ_2 die Umwandlung zu langsam geschieht, um den Wärmeeffekt zur richtigen Zeit dem Thermometer mitzuteilen. Um der Überhitzung möglichst vorzubeugen, wurde die Substanz nur langsam auf höhere Temperatur gebracht. Dazu wurde das rote Salz in ein kleines Reagierrohr mit dem Thermometer in den Schmelzpunktapparat (siehe S. 497).

Tabelle 5.

Reines HgJ_2. Bad auf 138°.

Temperatur	Zeit	Differenz	Differenz pro 0.2°
125°	0 Min. 11 Sek.		
		13	2·6
126	24		
		13	2·6
127	37		
		17	3·4 fängt an gelb zu werden
128	54		
		21	4·2
129·0	1 15		
		15	7·5
129·4	30		
		35	35
129·6	2 5		
		35	35
129·8	40		
		17	17
130·0	57		
		16	8
130·4	3 13		
		20	10
130·8	33		
		12	6
131·2	45		
		13	6·5
131·6	58		
		11	5·5
132·0	4 9		
		13	4
132·6	22		
		9	4
133·0	31		

Umwandlungspunkt: 129·5°.

Aus all diesen Lösungsmitteln krystallisierte zuerst das gelbe Jodid, bisweilen bereits gemischt mit etwas rotem. Nach kurzer oder längerer Zeit verschwand das gelbe und wurde alles rot. Nun zeigte sich, dass diese Umwandlung von gelben und roten Krystallen bei den wenig beweglichen Flüssigkeiten, wie Amylalkohol, Öl und Terpentinöl sehr langsam geschah. Bei Terpentinöl war nach zwei Tagen noch Gelb anwesend. Öl und Terpentinöl sind deshalb gerade in Bezug auf eine schnelle Umwandlung die am wenigsten geeigneten Flüssigkeiten, welche hätten gewählt werden können.

Um eine Vorstellung zu bekommen von dem Grade der Löslichkeit, wurde diese roh bestimmt in Diäthyloxalat. Gefunden wurde für HgJ_2 beim Siedepunkt 12·5%, bei 100° 2·5%; von $HgBr_2$ bei 100° 12%.

gesetzt, dessen Temperatur konstant auf 10° oberhalb des erwarteten Umwandlungspunktes gehalten wurde.

Bei fallender Temperatur konnte der Umwandlungspunkt thermisch nicht bestimmt werden, weil die Umwandlung zu langsam stattfindet. Bei Mischkrystallen mit 5% $HgBr_2$, durch Zusammenschmelzen gebildet und nachher rot gerieben, konnte zuerst bei steigender Temperatur kein Umwandlungspunkt bestimmt werden; die Steigung der Temperatur war ganz gleichmässig, obwohl die Änderung der Farbe eine Umwandlung angab. Erst als die Wärmezufuhr noch langsamer gemacht wurde, indem das Rohr mit der Substanz in ein zweites Reagierrohr und diese zusammen im Erwärmungsapparat gesetzt wurde, konnte eine schwache Verzögerung in der Temperatursteigung zwischen 105° und 109° beobachtet werden.

Bei grösserem Gehalt an $HgBr_2$ blieb diese wieder aus, somit konnte nach der thermischen Methode keine Bestimmung der Umwandlungstemperaturen gemacht werden.

3. Die optische Methode.

Diese hat in diesem besonderen Fall einen grossen Vorteil, da der Unterschied in der Farbe erheblich und bequem zu beobachten ist. Sie hat aber den Nachteil, dass wir nicht im stande sind, die Anderung der Farbe in Zahlen auszudrücken. Ob die Umwandlung nach einiger Zeit noch fortgeschritten oder zum Stillstande gekommen ist, können wir nur bestimmen durch die Farbe, welche die Masse zuerst hatte zu vergleichen mit derjenigen, welche sie später hat. Hierin steckt ein starker persönlicher Faktor.

Die ersten Versuche wurden ausgeführt im Schmelzpunktapparat, in derselben Weise wie bei der thermischen Methode. Allein wurde jetzt die Temperatur des Bades sehr langsam erhöht, und wenn einige Änderung der Farbe bemerkbar war, konstant gehalten, bis keine weitere Änderung zu sehen war. Dann wurde die Temperatur etwas erhöht, wieder eine Zeitlang konstant gehalten u. s. w., bis alles gelb war. Die Farbe wurde hierbei von rot, braunrot, orangerot, orange, gelb [1]).

Auf diese Weise wurden folgende Umwandlungstemperaturen gefunden:

---

[1]) Die mikroskopische Beobachtung der erstarrten Schmelze auf einem Objektglas, wie Schwarz sie gemacht hat, gab keine scharfen Übergangspunkte bei den Mischkrystallen. Ausserdem kann durch Sublimation während des Schmelzens ihre Zusammensetzung sich leicht ändern.



5% $HgBr_2$	104—110°	(7 Stunden für dieses Intervall)
10% „	83— 87°	(6 „ „ „ „
20% „	40— 60°	(6 „ „ „ „

Dies wurde einige Male wiederholt, und bei derselben Arbeitsweise wurden jedesmal ungefähr dieselben Temperaturen beobachtet.

Ob aber die niedrigste der angegebenen Temperaturen gerade diejenige ist, wobei die Umsetzung anfängt, und ob das angegebene Temperaturintervall richtig ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, wegen der Langsamkeit der Umwandlung.

Für genauere Bestimmung wurde deshalb umgekehrt gearbeitet und bei Temperaturen, die sich bequem konstant erhalten liessen, die Mischungsgrenze der Krystalle bestimmt, welche bei andauernder Erhitzung auf jene Temperatur noch eben ganz gelb wurden. Hierdurch wurde natürlich nur die obere Temperatur der Umwandlung für eine bestimmte Mischung bestimmt.

Grenze bei 40°.

Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt. Die erstarrte Mischung von bestimmter Zusammensetzung wurde im Mörser gerieben. Die Farbe wurde dabei allmählich orange und orangerot.

Ein Teil dieses Pulvers wurde in einem Reagierrohr im Thermostat auf 40° gebracht und der Rest zum Vergleich der Farbe aufbewahrt.

Nun war nach 1 Tag eine Mischung von 20% ganz gelb
„ 1 „ „ „ „ 18% „ „
„ 1 „ „ „ „ 17% noch rot.

Der Versuch wurde am folgenden Tag wiederholt mit neu abgewogenen Quantitäten; zugleich wurde aber ein Teil der alten Probe eingehängt. Die neu bereiteten Mischungen gaben dieselben Grenzen, die alten eine ganz andere:

Nach 1 Tag war 20% nur wenig heller geworden
„ 1 „ „ 18 und 17% ungeändert rot geblieben.

Hierzu kam noch das Folgende. Die Farbe der Masse war unmittelbar nach dem Reiben orangerot, schien mir aber am folgenden Morgen dunkler.

Um dies näher zu bestätigen, wurde sie verglichen mit derjenigen eines orangeroten Papiers. Gleich nach dem Reiben war die Farbe des Pulvers etwas heller, am folgenden Morgen etwas dunkler als diejenige des Papiers. Die Umwandlung gelb → rot war also fortgeschritten. Das Reiben allein hatte nicht alles umgesetzt[1]).

[1]) Dagegen konnten gelbe Schmelzen von 20 und 10% ungepulvert und un-

Es wurde deshalb vermutet, dass die Zeit, welche zwischen dem Rotreiben und der Erwärmung auf die Temperatur wobei alles gelb werden sollte liegt, Einfluss auf diese Umwandlung hat. Das wurde durch folgenden Versuch bestätigt: Eine neue Mischung von 20 % wurde zusammengeschmolzen und rot gerieben. Sofort wurde nun ein Teil ins Bad auf 40° gebracht. Nach 2½ Stunden war die Masse gelb geworden.

Nun wurde von der Hauptmenge eine zweite Portion auf 40° gebracht. Nach weiteren 2½ Stunden war diese nur sehr wenig heller geworden, aber den folgenden Morgen doch ganz gelb. Jetzt wurde eine dritte Quantität von derselben Menge in den Thermostat gehängt. Nach fünf Tagen war diese noch rot, die Farbe war wohl etwas heller geworden, aber noch bestimmt rot.

Deshalb: Je grösser die Zeit zwischen dem Rotreiben bei gewöhnlicher Temperatur und dem Erwärmen auf 40° ist, desto schwieriger findet die Zurückverwandlung in die gelbe Modifikation statt. Die niedrigste Grenze für den Bromgehalt der Krystalle, welche bei gewisser Temperatur noch ganz gelb werden, wird darum erhalten wenn sie sofort nach dem Reiben auf jene Temperatur gebracht werden (siehe hierüber auch S. 530).

Auf diese Weise wurde gefunden:

Nach 1 Tag eine Mischung von 16 % ungeändert rot,
„ 1 „ „ „ „ 17 % heller, beinahe gelb,
„ 1 „ „ „ „ 18 % ganz umgewandelt.

Ein längeres Verbleiben auf dieser Temperatur änderte diese Grenzen nicht. Die Grenze ist deshalb 17·5 %.

Grenze bei 50°.

Die Versuche zur Bestimmung dieser Grenze wurden zugleich mit denjenigen für 40° angestellt, und auch hierbei trat die Erscheinung auf, dass dieselbe Menge erst wohl, später nicht mehr gelb ward. Wurde die rote Masse gleich nach dem Reiben auf 50° gebracht, dann wurde immer dieselbe Grenze gefunden:

Nach 1 Tag war eine Mischung von 14 % ungeändert,
„ 1 „ „ „ „ „ 15 % ein wenig heller,
„ 1 „ „ „ „ „ 16 % ungefähr ¾ umgewandelt.

---

gerieben Monate lang liegen, ohne rot zu werden, und wenn auch in denen von 10% bisweilen einige rote Punkte kamen, so breiteten sich diese in der Zeit von einigen Wochen nicht merkbar aus.



Nach 1 Tag eine Mischung von 17 % ganz gelb.
Nach 3 Tagen war 15 % etwas heller geworden,
und 16 % beinahe ganz gelb.

Die Grenze ist deshalb 16 %.

Grenze bei 80°.

Auch hier wieder dieselbe Erscheinung wie bei 40° und 50°. Eine Mischung von 10 % sofort nach dem Reiben auf Temperatur gebracht, war nach einer Stunde gelb; ein Tag später eingesetzt, war sie nach zwei Tagen noch rot gefärbt.

Gleich nach dem Reiben eingesetzt, war
nach 1 Tag eine Mischung von 8 % ungeändert rot,
„ 1 „ „ „ „ 9 % rot mit sehr viel gelb,
„ 1 „ „ „ „ 10 % ganz gelb.

Die Grenze ist deshalb 9·5 %.

Grenze bei 100°.

Sofort nach dem Reiben eingesetzt, war
eine Mischung von 5 % nach 10 Stunden ein wenig heller,
„ „ „ 6 % „ 10 „ ganz gelb.

Weiteres Erhitzen änderte die Grenze nicht, sie darf deshalb auf 5·5 % gestellt werden.

Vergleichen wir nun diese Zahlen mit den Resultaten der zwei anderen Methoden. Nur für 5 % ist dies möglich. Für diese Konzentration geben die verschiedenen Methoden folgendes Temperaturintervall:

die dilatometrische 104—113°.
die thermische 105—109°,
die schnelle optische 104—110°.

Sie scheinen miteinander zu stimmen. Nicht aber stimmt damit die Grenze der gelben Krystalle, welche durch die zuletzt befolgte optische Methode bestimmt ist. Das ist aber die einzige, wovon wir mit einiger Sicherheit sagen können, dass das Gleichgewicht bei der Umwandlungstemperatur erreicht worden ist. Bei den drei ersten Bestimmungen wird durch die Art der Methode selbe und durch das Verhalten der Mischung bei den Versuchen deutlich, dass hier bei jeder der beobachteten Temperaturen kein wirkliches Gleichgewicht erreicht worden ist, aber dass durch die Langsamkeit der Umwandlung die Temperatur überschritten worden ist.

Das ganze Temperaturintervall, das nach den Methoden 1, 2 und 3 erhalten ist, liegt deshalb oberhalb der Grenze der gelben Krystalle. Letztere wird durch die zuletzt befolgte Methode festgestellt wie folgt:

0 % $HgBr_2$	127°
5·5 „	100
9·5 „	80
16 „	50
17·5 „	40

Stellen wir jetzt die gefundenen Resultate wieder graphisch dar, indem wir die Umwandlungspunkte auf der vertikalen Temperaturaxe und die Konzentrationen auf der horizontalen Axe absetzen, so bekommen wir in Fig. 1 die stark absteigende Kurve DE, anfangend bei 127°, dem Umwandlungspunkt von reinem HgJ_2 und fortschreitend bis 40°, die Umwandlungstemperatur der Mischkrystalle mit 17·5 % $HgBr_2$.

Wir finden aber in der Kurve DE nur die untere Grenze für homogene gelbe Krystalle, unterhalb welcher sie anfangen, sich umzulagern in ein Konglomerat gelber Mischkrystalle mit höherem, und roter mit niedrigerem Gehalte an $HgBr_2$. Es ist dies umgekehrt die obere Grenze der Umwandlung der roten Mischkrystalle, deren untere Grenze konnte aber bei unseren letzten Versuchen ebensowenig wie bei den vorigen bestimmt werden. Die Ursache liegt hierin, dass die Nuancierung der roten Farbe zu gering ist, um den Anfang ihrer Umwandlung erkennen zu können.

Deshalb wurde zur vierten Methode gegriffen, aus einem Lösungsmittel sich zu gleicher Zeit rote und gelbe Mischkrystalle absetzen zu lassen und also die Konzentrationen beider, welche bei derselben Temperatur koëxistieren können, zu bestimmen.

4. Bestimmung der Mischgrenzen durch Löslichkeitsversuche.

Bevor wir zur Besprechung der Versuche übergehen, welche gedient haben, um mit Hilfe eines Lösungsmittels die Grenzen der Mischkrystalle, rot und gelb, zu bestimmen, ist es notwendig zu betonen, dass hierdurch die Grenzen keine Änderung erfahren.

Das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen zweier Komponenten ist bei gegebener Temperatur und Druck vollkommen bestimmt. Es ist deshalb unabhängig von der Weise, auf der es erreicht wird, es sei ausgehend von den Komponenten allein, es sei mit Hilfe eines Lösungsmittels, das mit den beiden Komponenten eine dritte flüssige Phase, neben den zwei festen bildet. Gleichgültig, welches Lösungsmittel angewandt wird, müssen deshalb für die Zusammensetzung der Grenz-

mischkrystalle bei bestimmter Temperatur immer dieselben Werte gefunden werden, nur vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel nicht in die Zusammensetzung der Krystalle eintritt.

Für HgJ_2 und $HgBr_2$ sind viele Lösungsmittel zu finden. Die Löslichkeit von HgJ_2 ist aber in den meisten gering. Von $HgBr_2$ ist sie oft ziemlich gross. Beckmann[1]) hat die Löslichkeit von HgJ_2 in einigen Lösungsmitteln bestimmt und einen der grössten Werte gefunden bei Aceton. Hiermit ist bequem zu arbeiten, die Gefahr vor Zersetzung ist gering, und Oppenheim hatte seine roten und gelben Krystalle auch hieraus bekommen. Aceton wurde daher als erstes Lösungsmittel gewählt.

Löslichkeitsversuche in Aceton bei 25°.

Das Handelsprodukt purissimum wurde einige Male fraktioniert und die Fraktion, welche zwischen 55·6 und 56·0° überging, benutzt.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit des $HgBr_2$ wurde die Lösung nach einem Tage braun gefärbt, während die Lösung von HgJ_2 ungeändert blieb. Nach dem Eindampfen der Lösung waren die Krystalle verunreinigt mit einem schwarz-braunen Harz von eigentümlichem Geruch. In der Meinung, dass dies verursacht wurde durch eine geringe Unreinheit des Acetons, welche durch den $HgBr_2$ zersetzt wurde, habe ich das Aceton einige Stunden mit $HgBr_2$ am Rückflusskühler gekocht und danach abdestilliert. Eine Lösung von $HgBr_2$ wurde nicht merkbar mehr gefärbt.

Um jetzt die Mischkrystalle zu bekommen, wurde in einer Flasche von 100 ccm Inhalt bei höherer Temperatur eine Lösung gemacht von $HgBr_2$ und HgJ_2 in verschiedenen Verhältnissen, welche bei 25° übersättigt war und deshalb Mischkrystalle absetzte. Die Übersättigung wurde so reguliert, dass bei 25° nicht zu viel Krystalle abgeschieden wurden, aber gerade hinreichend für die Analyse, ungefähr 1 g. Die Lösung wurde zuerst ruhig in dem Bade von 25° hingestellt, bis sich Krystalle bildeten. Dies dauerte gewöhnlich 15—20 Minuten, in welcher Zeit die Lösung nahezu die Temperatur des Bades angenommen hatte. Alsdann wurde die Flasche in eine Hülse des Rührapparats geklemmt und dieser in Bewegung gesetzt, wodurch die Flasche um eine Linie senkrecht auf ihre Axe gedreht wurde. So blieb sie einen oder mehrere Tage in Bewegung, damit sich das Gleichgewicht richtig einstellte. Nach dieser Zeit wurde die Flasche herausgenommen, der

[1]) Diese Zeitschr. 17, 130 (1895).

Inhalt sorgfältig auf das Filter eines Saugetrichters gebracht und die Mutterlauge schnell von den Krystallen abgesogen.

Da, wie sich später zeigen wird, die Löslichkeit im allgemeinen gering ist, wird der Fehler, welcher gemacht wird indem etwas von der Mutterlauge zwischen den Krystallen zurückbleibt und verdampft unter Zurücklassung von etwas HgJ_2 und $HgBr_2$, sehr gering sein. Wir können ihn ruhig vernachlässigen. Die Krystalle wurden so gut wie möglich gesammelt, getrocknet und gewogen.

Der Plan war zuerst, eine gewogene Menge Lösung zur Trockne einzudampfen und nachher zu analysieren, um die Zusammensetzung zu bestimmen. Es zeigte sich aber, dass auch das Aceton, welches eine Zeitlang mit $HgBr_2$ gekocht hatte und nachher abdestilliert war, nicht ganz rein war. Die Krystallmenge, welche nach der Eindampfung zurückblieb, wurde beim Trocknen noch stets ein wenig braun gefärbt.

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit wurde daher bestimmt, indem die Gesamtmenge $HgBr_2$, HgJ_2 und Aceton in der Flasche genau gewogen und die Zusammensetzung der Endlösung berechnet wurde aus diesen Zahlen und dem Gewicht und der Analyse der Krystalle, welche sich aus der Lösung abgeschieden hatten. Da die Quantität, welche eingewogen wurde, genau bestimmt und auch die abgeschiedenen Krystalle sehr leicht bis auf einige Milligramme gesammelt werden können, lässt diese Art der Bestimmung an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Die Löslichkeit von reinem HgJ_2 und $HgBr_2$ wurde bestimmt durch Eindampfen einer gewogenen Quantität gesättigter Lösung. Diese wurde auf zwei Weisen gemacht: 1. indem Aceton einen Tag lang mit Überschuss an Salz geschüttelt wurde, und 2. indem eine übersättigte Lösung einen Tag lang auf 25° gehalten wurde. Bei HgJ_2 setzten sich in diesem zweiten Falle zuerst gelbe Krystalle ab, nach einiger Zeit kamen aber auch rote, und am folgenden Tage waren alle rot geworden.

Ausserdem wurde auch die Löslichkeit des gelben Jodids bestimmt. Dafür wurde eine übersättigte Lösung gemacht, worin auch die letzte Spur roter Krystalle sorgfältig gelöst war. Diese setzte bei 25° gelbe Krystalle ab. Nach 4 Stunden waren noch keine roten gebildet. Jetzt wurde ein Teil der Lösung auspipettiert, eingedampft und gewogen. Einige Stunden später kamen erst die roten Krystalle, und am folgenden Tage war wieder alles rot.

		g Lösung	Gelöste Substanz	g Salz in 100 g Lösung
$HgBr_2$	bei 25° gesättigt	9·9368	3·4362	34·58
„	aus übersättigter Lösung	10·0080	3·4966	34·94
HgJ_2	rot bei 25° gesättigt	8·0208	0·1586	1·98
„	rot aus übers. Lösung	7·0729	0·1380	1·95
HgJ_2	gelb „ „ „	8·1465	0·2447	3·00

Um sicher zu stellen, dass die Temperatur von 40—50°, bei der die Lösung eingedampft wurde, niedrig genug war, damit kein HgJ_2 oder $HgBr_2$ sublimierte, wurden einige Wägeflaschen mit eingedampfter Lösung 18 Stunden lang auf 60° erhitzt. Die Gewichtsabnahme war bei HgJ_2 0·0027 und 0·0034 g; bei $HgBr_2$ 0·014 g. Hieraus ist zu schliessen, dass in 3/4 Stunden, in denen die Verdampfung stattfindet,

Tabelle 6.

Nr. des Versuches	Ganze Quantität welche eingewogen war	Abgesetzte Krystalle	In den Krystallen		In 100 g Lösung		Verhältnis $HgBr_2 : HgJ_2$ in der Lösung
			gew. %	Mol % $HgBr_2$	g HgJ_2	g $HgBr_2$	in Mol % $HgBr_2$
1	1·422 HgJ_2 4·993 $HgBr_2$ 16·87 Aceton	0·600 gelb	57·0	62·8	5·13	20·51	83·5
2	2·501 HgJ_2 22·514 $HgBr_2$ 46·46 Aceton	2·50 gelb	81·0	84·3	2·94	29·71	92·7
3	3·242 HgJ_2 14·947 $HgBr_2$ 41·31 Aceton	1·41 gelb	65·0	70·1	4·73	24·15	86·5
4	4·355 HgJ_2 9·509 $HgBr_2$ 49·00 Aceton	1·23 gelb	39·2	44·6	5·85	14·65	75·9
5	6·502 HgJ_2 6·543 $HgBr_2$ 83·18 Aceton	1·700 gelb 0·010 rot	14·9	18·1	5·34	6·66	61·1
6	6·344 HgJ_2 5·982 $HgBr_2$ 83·34 Aceton	1·62 rot	4·5	5·5	5·10	6·28	60·8
7	5·992 HgJ_2 6·507 $HgBr_2$ 90·49 Aceton	0·36 gelb 0·12 rot	15·3	18·5	5·44	6·29	59·4
8	5·279 HgJ_2 4·412 $HgBr_2$ 77·62 Aceton	1·25 rot	3·0	4·0	4·73	5·08	57·8
9	6·011 HgJ_2 6·130 $HgBr_2$ 74·74 Aceton	0·854 gelb 0·69 rot	17·1 4·8	20·6 5·9	5·44	6·97	61·7
10	5·373 HgJ_2 10·190 $HgBr_2$ 61·90 Aceton	1·07 gelb	28·7	34·0	6·04	12·93	73·0
11	5·870 HgJ_2 7·310 $HgBr_2$ 68·30 Aceton	1·52 gelb	19·5	23·4	5·81	8·78	65·6
12	5·193 HgJ_2 5·784 $HgBr_2$ 63·95 Aceton	1·180 gelb	18·0	21·7	5·73	7·56	62·4

und in 1/4 Stunde des Trocknens auf 60° der Verlust zu gering sein wird, um einigen Einfluss auf die Bestimmung zu haben.

Das Resultat der Versuche mit Mischkrystallen bei 25° ist in Tabelle 5 niedergelegt.

Hierzu die folgenden Bemerkungen:

Bei den ersten Versuchen blieb die Lösung einen Tag auf 25°, und auch bei den Versuchen 5., 7. und 8. war dies der Fall. Hier wurden rote und gelbe Krystalle neben einander erwartet, und um sie gross zu bekommen (wodurch das Auslesen bequemer sein sollte), wurde die Flasche nicht gedreht. Am folgenden Morgen wurde, damit das Gleichgewicht mit der Flüssigkeit sich einstellte, einige Stunden geschüttelt. Bei 5. und 7. wuchsen dabei die roten Krystalle nicht merkbar an, und sie wurden deshalb aus dem Bade genommen. Bei 8. waren ursprünglich noch etwas gelbe Krystalle anwesend; sie verschwanden aber nach einigen Stunden; alsdann wurde noch einige Stunden lang geschüttelt. Wahrscheinlich ist das aber zu kurz gewesen, um das Gleichgewicht von Lösung und Krystallen zu erreichen. Bei 6., 9., 10., 11. und 12. wurde deshalb mehrere Tage (bei 12 vier Tage) geschüttelt. Alsdann war mit mehr Sicherheit zu erwarten, dass wirklich das Gleichgewicht erreicht war.

Um dieses Resultat möglichst übersichtlich darzustellen, wählte ich auf Rat von Professor Bakhuis Roozeboom ein gleichschenkliges, rechtwinkliges Dreieck, in dem auf der einen Rechtecksseite die Quantität $HgBr_2$, in 100 g der Lösung anwesend und auf der anderen Rechtecksseite die Quantität HgJ_2, in 100 g Lösung[1]) ausgesetzt wird (siehe Fig. 3).

Bis jetzt wurde bei Studien über Mischkrystalle die Löslichkeit gewöhnlich auf 100 g Lösungsmittel berechnet. Durch die jetzt gebrauchte Methode können wir auch die Salze und ihre Mischkrystalle darstellen, sie liegen in den Eckpunkten B und C und auf der Hypothenuse BC.

Hierdurch werden in einer Figur sowohl die flüssigen wie die festen Phasen dargestellt[2]).

---

[1]) Die Quantität Aceton in 100 g Lösung wird angegeben durch die Länge der Linie, parallel einer Rechtecksseite gezogen und gemessen vom Punkte, welcher die Zusammensetzung angiebt, bis zur Hypothenuse.

[2]) Die symmetrische Darstellung im gleichseitigen Dreieck hat hier keinen Vorzug, weil die Isothermen nur in einem Winkel liegen; ist dieser Winkel 60° statt 90°, dann werden sie nur mehr zusammengedrückt.

Die molekulare Darstellung ist nicht gewählt, weil sie die Figur undeutlicher machen würde, und weil später bei 50° ein gemischtes Lösungsmittel angewandt worden ist.

Verbinden wir Punkte, welche koëxistierende Lösungen und Mischkrystalle darstellen durch Knotenlinien, dann werden durch die Punkte dieser geraden Linien auch Komplexe beider Phasen, eventuell übersättigte Lösungen dargestellt.

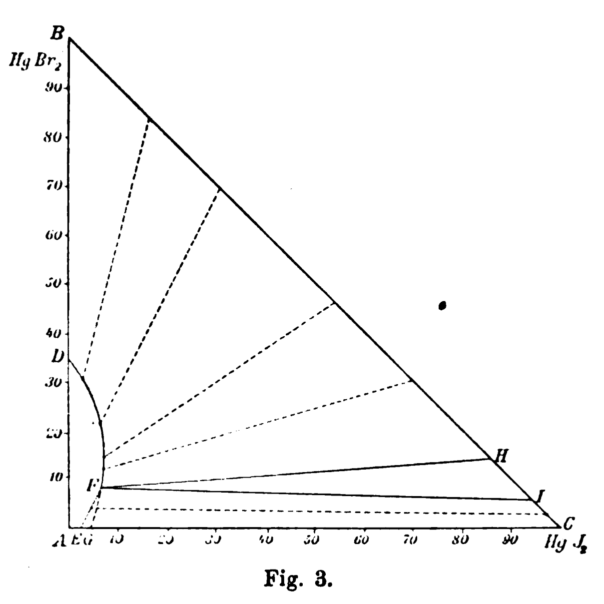


Fig. 3.

Vereinigen wir nun die Punkte, welche die mit Mischkrystallen im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeiten darstellen, dann bekommen wir, anfangend bei D, die gesättigte Lösung von $HgBr_2$, zuerst eine kontinuierliche Kurve DF. Mit jedem Punkte dieser Kurve korrespondiert ein Punkt des Teiles BH der Hypothenuse, der die Darstellung ist eines gelben Mischkrystalles. Von E, die gesättigte Lösung von rotem HgJ, geht die Kurve EF aus, welche die Lösungen darstellt, die mit roten Mischkrystallen im Gleichgewicht sind. Mit jedem Punkt dieser Kurve korrespondiert ein Punkt des Teiles CJ der Hypothenuse, welche diese roten Mischkrystalle angiebt.

Im Schnittpunkt F der Kurven DF und EF ist die Lösung angegeben, die in Gleichgewicht ist mit gelben Krystallen der Zusammensetzung H und mit roten Krystallen der Zusammensetzung J.

Die Kurve DF kann aber auch fortgesetzt werden bis zum Punkte G, die gesättigte Lösung von gelbem HgJ_2. Die Flüssigkeiten dieser Kurve sind im Gleichgewicht mit gelben Mischkrystallen einer Zusammensetzung zwischen H und C.

Dieses Gleichgewicht ist nicht stabil. Die Flüssigkeit ist über-

sättigt in Bezug auf die roten Krystalle einer Zusammensetzung zwischen J und C. Gesetzt, wir haben eine Lösung M (siehe die vergrösserte Fig. 4) in Gleichgewicht (metastabil) mit gelben Krystallen N, dann wird sie rote Krystalle Q absetzen können und dabei übergehen

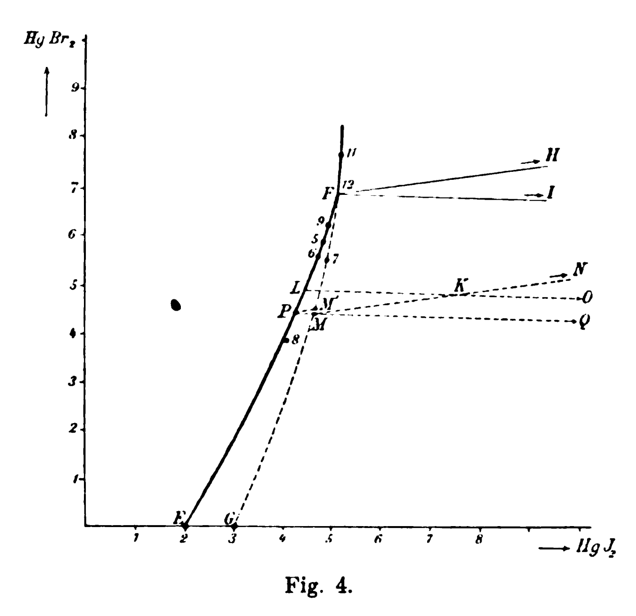


Fig. 4.

in die damit gesättigte Lösung P. Die Lösung P ist aber wieder ungesättigt in Bezug auf die gelben Mischkrystalle N, diese lösen sich deshalb auf und machen die Flüssigkeit zu M'. Dann können sich daraus wieder rote Krystalle absetzen, und so geht es weiter, bis alle gelben Krystalle gelöst sind und Platz gemacht haben für rote. War die Totalzusammensetzung der Lösung und der Krystalle K, dann wird das Endgleichgewicht sein: rote Krystalle O mit Flüssigkeit L, wenn NKM und OKL die Knotenlinien für gelbe und rote Mischkrystalle sind, die durch K gehen. Solange die Totalzusammensetzung K unterhalb des Dreiecks FHJ liegt, ist kein Gleichgewicht erreicht, bevor alle gelben Krystalle verschwunden sind. Liegt aber K innerhalb des Dreiecks, dann wird die Flüssigkeit sich nicht weiter ändern, als bis sie die Zusammensetzung F erreicht hat. Dann sind gelbe und rote Krystalle nebeneinander beständig, die gelben mit der Zusammensetzung H, die roten mit der Zusammensetzung J.

Es erhebt sich die Frage, ob auch rote Mischkrystalle mit grösserem Gehalt an Bromid als durch den Punkt J ausgedrückt wird, möglich sind. Diese könnten dann koëxistieren mit Lösungen, die auf der

Fortsetzung von EF liegen. Diese würden dann übersättigt sein in Bezug auf gelbe Mischkrystalle und sich in solche umwandeln, indem die Lösung auf einen Punkt von EF zurückgeht.

Dieser Fall kommt aber praktisch nicht vor; während der umgekehrte regelmässig auftritt. Die Lösungen mit grossem Jodidgehalte setzen niemals sofort rote Krystalle ab, immer zuerst gelbe, und diese lösen sich später wieder, indem sich rote abscheiden. Es kann oft lange dauern, bevor diese Umwandlung vollzogen ist. Die Kurven EF und GF schneiden sich nämlich unter einem sehr spitzen Winkel. Der Unterschied in Löslichkeit, der als Trieb für die Umwandlung betrachtet werden kann, ist sehr gering. Es wurde zum Beispiel bei Nummer 7, wo nach den späteren Bestimmungen nur rotes Salz sollte abgesetzt werden, nachdem die Flasche einen Tag im Bade gestanden und einige Stunden gedreht hatte, noch rotes und gelbes nebeneinander gefunden. Das gelbe würde erst nach längerem Schütteln gelöst sein. Die Lösung von 7 liegt auch rechts von der Kurve EF und wird wahrscheinlich ein wenig links von der Kurve FG gelegen sein.

Bei Versuch 9 wurde drei Tage geschüttelt. Im Anfang war alles gelb; nach den drei Tagen war die Verteilung von rot und gelb wie in der Tabelle angegeben. Als kein weiteres Anwachsen der roten Krystalle zu beobachten war, wurde analysiert.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen roten und gelben Krystalle sind sehr klein. Die gelben sind dünne Nadeln, die roten vier- und achtseitige Blättchen, bisweilen im Winkel von 90° durcheinander gewachsen; durch Auslesen mit einem Platindraht wurden sie von den gelben getrennt.

Um zu sehen, ob bei Versuch 9 der Schnittpunkt F bereits erreicht war, wurde Versuch 12 eingesetzt mit einem etwas höheren $HgBr_2$-Gehalt. Hier waren schon anfangs einige Splitter rot eingesäet. Nach vier Tagen Drehens waren sie nicht verschwunden, eher sehr wenig gewachsen, und weiter hatte sich viel gelbes Salz abgeschieden. Diese Lösung war deshalb wohl sehr nahe an der Zusammensetzung der Flüssigkeit, welche sowohl mit gelben wie mit roten Krystallen in stabilem Gleichgewicht sein kann. Die Menge der roten Krystalle in 12 war zu gering für die Analyse. Ihr Gehalt, der maximale Bromidgehalt, der in roten Krystallen auftreten kann, lässt sich aber mit genügender Sicherheit aus der Zusammensetzung der roten Krystalle aus den Versuchen 6 — 9 extrapolieren.

Hierfür ist eine andere Darstellung erforderlich, die durch Bakhuis

Roozeboom[1]) angedeutet, und später durch Fock, Muthmann und andere angewendet worden ist. Sie besteht hierin, dass wir die Zusammensetzung der Krystalle vergleichen mit dem Verhältnis zwischen $HgBr_2$ und HgJ_2 in der korrespondierenden Lösung.

Setzen wir den Gehalt an $HgBr_2$ in der totalen Quantität Salz in der Lösung, der letzten Kolonne in Tabelle V entnommen, auf der horizontalen Axe aus, den Gehalt an $HgBr_2$ in den Mischkrystallen auf der vertikalen Axe, dann bekommen wir die Fig. 5. Hierin ist ACB

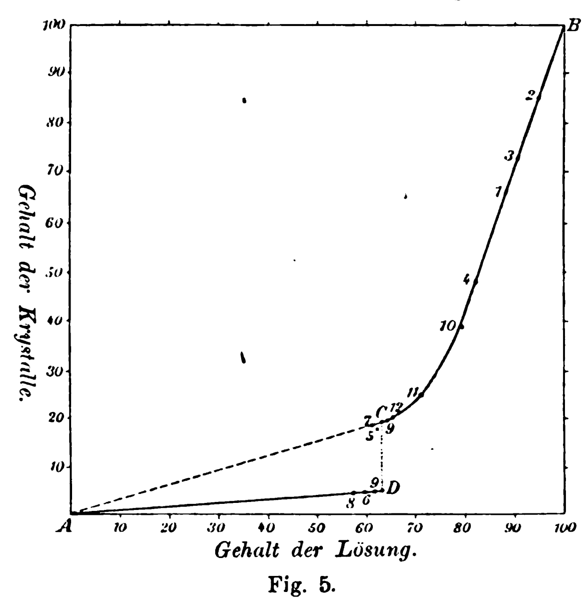


Fig. 5.

die Kurve für Lösungen und gelbe Krystalle, AD die Kurve für Lösungen und rote Krystalle. Von der ersten Kurve ist nur der Teil BC stabil, AC kann aber auch noch bestimmt werden. Die Kurve AD ist ganz stabil. Beide Kurven sind an derselben Seite der Diagonale AB gelegen. Wir haben also den Fall (Bakhuis Roozeboom l. c. Seite 526), dass das Verhältnis $Br:J$ in der Lösung immer grösser ist als in den Krystallen, nicht nur in den roten, sondern auch in den gelben[2]). Steigen wir nun von Flüssigkeiten mit einem grossen Bromid-

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 521 (1891).

[2]) In der Fig. 3 äussert sich das so, dass die Linie AF oberhalb der Linien AH und AJ gelegen ist. Hieraus folgt, dass Abdampfen der Flüssigkeit F nur gelbe Krystalle giebt. Weiter besteht die Möglichkeit, durch Abdampfen einer mit roten Krystallen gesättigten Lösung, diese in gelbe zu verändern, falls nur das Verhältnis $Br:J$ der totalen Menge Salz in Lösung grösser ist als diejenige des Punktes H. Dies wurde mehrmals beobachtet. Eine andere Besonderheit, welche sich

gehalt ab nach jenen mit kleinerem Gehalte, dann durchlaufen wir die Kurve *BC* bis zu *C*. In diesem Punkt setzen sich aus derselben Lösung auch rote Krystalle ab mit viel kleinerem Bromidgehalt (*J* von Fig. 3); wir springen alsdann in vertikaler Richtung von *C* nach *D* auf die Kurve *DA* über. Lösungen mit geringerem Bromidgehalt sind nur mit roten Krystallen der Kurve *DA* in stabilem Gleichgewicht.

Weil aber, wie gesagt, zuerst immer gelbe Krystalle sich absetzen, kann auch die Kurve *CB* bis *A* verfolgt werden. Um die Zusammensetzung der stabilen gelben und roten Grenzmischkrystalle zu finden, müssen wir also die richtige Stelle der Vertikallinie *CD* kennen. Diese nun ist mit ziemlich grosser Genauigkeit bekannt aus der Lage des Punktes *F* in Fig. 3, als Schnittpunkt der Kurven *EF* und *GF*. Ziehen wir nun die Linie *CD* zur Stelle, welche dem Verhältnis $\frac{Br}{Br + J}$ in dieser Lösung entspricht (62·4), dann wird für den Punkt *D* gefunden 6·1% Mol. $HgBr_2$ und für den Punkt *C*: 21·0% $HgBr_2$.

In Gewichtsprozenten (die Werte von *J* und *H* in Fig. 3) ist das 5·0% und 17·6% $HgBr_2$.

Löslichkeitsversuche in Alkohol bei 25°

Wir haben die Grenzen bei 25° gefunden aus einer Lösung in Aceton. Theoretisch ist die Art des Lösungsmittels ohne Einfluss auf diese Grenzen (siehe Seite 512). Um dieses Resultat experimentell zu bestätigen, wurde als zweites Lösungsmittel Alkohol von ungefähr 95% gewählt. Sein spezifisches Gewicht bei 15° war 0·8126.

Die Versuche wurden wie bei Aceton ausgeführt. Auch hier wurde die Zusammensetzung der Lösung berechnet aus dem Totalgewicht $HgBr_2$, HgJ_2 und Alkohol und dem Gewichte und der Analye der abgeschiedenen Krystalle. Das Eindampfen eines Teils der Lösung in einem Wägefläschchen auf dem Wasserbad lieferte keine genauen Resultate, da ein Teil des Salzes mit dem Alkohol verdampfte, wie zu sehen war

---

beim Eindampfen zeigte, kann jetzt auch leicht erklärt werden. Es bildete sich beim Eindampfen immer eine Kruste von Krystallen, einige cm oberhalb des Bodens des Wägegläschens, so hoch als die Flüssigkeit die Wand benetzte. Ein Teil des kondensierten Lösungsmittels lief längs dieser Kruste immer wieder nach unten. Da nun $HgBr_2$ sich leichter löst als HgJ_2, wurde das $HgBr_2$ sozusagen ausgelaugt, und entstand oft in dieser Kruste ein Rand roter Krystalle, obgleich erst alles gelb gewesen war. Da der Krystallrand sich nicht mit der übrigen Lösung wieder in Gleichgewicht stellte, waren die erst geformten Krystalle jodreich und deshalb hellgelb, während die letzte Quantität Flüssigkeit eintrocknete zu einer fast weissen, wenig HgJ_2 enthaltenden Masse.

an einem schwachen Sublimat im Rohr, durch das Luft über die Lösung weggesogen wurde, und aus der Gewichtsabnahme, als das Wägefläschchen mit trocknem Salze noch einmal mit 10 ccm Alkohol eingedampft wurde. Für die Bestimmung der Löslichkeit von reinem $HgBr_2$ und HgJ_2 wurde die Verdampfungsmethode verwendet. Die Gewichtsabnahme bei einer zweiten Eindampfung mit einer gleich grossen Quantität Alkohol wurde beim trocknen Salz in Rechnung gebracht. Resultate siehe Tabelle 7.

Tabelle 7.

Nr. des Versuches	Stoff	g Lösung	Trockenes Salz	Nochmals mit Alkohol eingedampft	g in 100 g Lösung
13	rotes HgJ_2	8·218	0·0840	0·0820	1·044
14	„ „	8·256	0·0878	0·0860	1·084
15	$HgBr_2$	7·166	1·1840	1·1821	16·53
16	„	9·205	1·5218	1·5196	16·53

Tabelle 8. Versuche mit Mischkrystallen.

Nr. des Versuches	Total eingewogen	Abgesetzte Krystalle	In den Krystallen		In 100 g Lösung		Verhältnis $HgBr_2:HgJ_2$ in der Lösung in Mol % $HgBr_2$
			gew. %	Mol % $HgBr_2$	g HgJ_2	g $HgBr_2$	
17	3·360 HgJ_2 2·377 $HgBr_2$ 65·27 Alkohol	1·840 gelb 0·002 rot	17·9	21·6	2·67	2·95	58·2
18	3·597 HgJ_2 2·538 $HgBr_2$ 68·88 Alkohol	1·445 gelb 0·460 rot	18·0 5·0	21·7 6·1	2·70	3·09	59·1
19	3·042 HgJ_2 2·505 $HgBr_2$ 61·19 Alkohol	1·400 gelb 0·003 rot	17·9	21·6	2·73	3·25	60·0
20	2·795 HgJ_2 2·267 $HgBr_2$ 65·95 Alkohol	1·000 rot	5·0	6·2	2·63	3·17	60·2
21	2·728 HgJ_2 2·132 $HgBr_2$ 65·24 Alkohol	0·995 rot	5·3	6·6	2·58	3·01	59·5
22	2·682 HgJ_2 1·997 $HgBr_2$ 65·56 Alkohol	0·980 rot	4·6	5·7	2·52	2·82	59·5
23	2·762 HgJ_2 2·563 $HgBr_2$ 65·51 Alkohol	1·080 gelb	19·8	23·7	2·72	3·37	61·0
24	2·702 HgJ_2 2·338 $HgBr_2$ 65·50 Alkohol	1·020 gelb 0·005 rot	17·0	20·5	2·66	3·12	59·9
25	2·716 HgJ_2 2·406 $HgBr_2$ 65·86 Alkohol	1·010 gelb 0·015 rot	17·4	21·0	2·70	3·33	60·1

Die Versuche mit Mischkrystallen wurden nur in der Nachbarschaft des Schnittpunktes der zwei Löslichkeitskurven angestellt.

Alle diese Lösungen sind drei oder vier Tage geschüttelt worden. Der allgemeine Gang der Löslichkeitskurven ist derselbe wie bei Aceton, obgleich die absoluten Werte sehr abweichen. Auch hier ist die Löslichkeit von $HgBr_2$ viel grösser wie jene von HgJ_2, und nimmt die Löslichkeit der roten Mischkrystalle zu, wenn wir mehr $HgBr_2$ hinzufügen. Aus einer graphischen Darstellung, ähnlich wie Fig. 3, lesen wir ab, dass die Grenzlösung 2·7 HgJ_2 und 3·2 $HgBr_2$ enthält, und aus einer Zeichnung, analog an Fig. 5, finden wir als den wahrscheinlichsten Wert der Grenzkrystalle: für die gelben 21·3 %, für die roten 6·2 Mol. % $HgBr_2$.

Vergleichen wir diese mit den Grenzwerten, welche wir bei Aceton fanden, nämlich 21·0 und 6·1 %, dann sehen wir, dass diese Zahlen praktisch gleich sind.

Experimentell ist deshalb für diesen Fall bewiesen, dass die Zusammensetzung der zwei Arten Mischkrystalle, welche bei gegebener Temperatur neben einander aus einer Lösung entstehen, unabhängig ist von der Art des Lösungsmittels, wiewohl die Löslichkeit in beiden Lösungsmitteln und deshalb auch die Zusammensetzung der Grenzlösung sehr verschieden ist. Nur das Verhältnis $Br:J$ in den Grenzlösungen weicht nicht viel ab. Es war in Aceton 62·4 und in Alkohol 60·0 Mol. % $HgBr_2$.

Löslichkeitsversuche in Alkohol bei 50°.

Bei Aceton ist der Unterschied zwischen dem Siedepunkt und 50° zu gering, um erwarten zu können, dass eine beim Siedepunkt gesättigte Lösung bei 50° eine genügende Quantität Krystalle würde absetzen. Besser geeignet ist Alkohol. Es wurde derselbe Alkohol wie bei 25° angewendet. Auch die Methode von Arbeiten und Analysieren war dieselbe als bei 25°. Das Bad von 50° war vor Verdampfung geschützt durch eine Schicht Paraffinöl und wurde mittels eines elektrischen Regulators auf 0·1° konstant gehalten.

Die Mischkrystalle wurden nur in der Nachbarschaft des Schnittpunktes untersucht. Die Lösungen wurden zwei oder drei Tage geschüttelt. Die Resultate sehen wir in Tabellen 8 und 9.

Auch hier sind die Löslichkeitskurven ganz analog denjenigen bei 25° in Aceton und in Alkohol. In 32 und 33 ist die Quantität $HgBr_2$

Tabelle 9.

Nr. des Versuches	Stoff	g Lösung	Trockenes Salz	Noch einmal mit Alkohol eingedampft	g Salz in 100 g Lösung
26	$HgBr_2$	9·871	2·2321	2·2300	22·63
27	HgJ_2 rot	8·197	0·1694	0·1671	2·10
28	HgJ_2 „	7·501	0·1636	0·1615	2·20

Tabelle 10.

Nr. des Versuches	Totale Quantität welche eingewogen war	Abgesetzte Krystalle	In den Krystallen		In 100 g Lösung		Verhältnis $HgBr_2 : HgJ_2$ in der Lösung in Mol % $HgBr_2$
			gew. %	Mol % $HgBr_2$	g HgJ_2	g $HgBr_2$	
29	2·690 HgJ_2 3·086 $HgBr_2$ 48·05 Alkohol	0·400 gelb	18·1	21·8	4·42	5·64	61·1
30	3·1996 HgJ_2 2·469 $HgBr_2$ 50·42 Alkohol	0·980 gelb	15·0	18·2	4·30	4·21	55·4
31	3·189 HgJ_2 1·358 $HgBr_2$ 54·54 Alkohol	1·095 rot	2·0	2·5	3·65	2·30	44·3
32	3·173 HgJ_2 1·595 $HgBr_2$ 48·10 Alkohol	1·250 gelb 0·044 rot	12·6	15·4	3·95	2·79	47·1
33	3·996 HgJ_2 2·008 $HgBr_2$ 65·49 Alkohol	1·325 rot	3·4	4·2	3·89	2·80	47·7
34	4·003 HgJ_2 2·309 $HgBr_2$ 65·47 Alkohol	0·950 gelb 0·340 rot	12·3 3·0	15·0 3·75	4·03	3·10	49·2
35	4·008 HgJ_2 2·307 $HgBr_2$ 65·48 Alkohol	1·365 gelb 0·022 rot	13·0	15·9	3·97	3·03	49·0
36	3·872 HgJ_2 1·929 $HgBr_2$ 66·84 Alkohol	1·159 rot	3·5	4·4	3·81	2·61	46·7
37	4·003 HgJ_2 2·427 $HgBr_2$ 65·47 Alkohol	1·331 gelb	13·4	16·4	4·04	3·20	50·0

in der Lösung dieselbe. Der Gehalt an HgJ_2 ist in 33 0·06 g mehr; 32 hat auch fast nur gelbe Krystalle abgesetzt und 33 nur rote. Die Lösung von 33 liegt deshalb schon auf der Kurve EF, jene von 32 noch dicht an FG.

Um zu kontrollieren, ob wirklich die Grenzlösung nach 34 und 35 bei 4·00 HgJ_2 und 3·06 $HgBr_2$ liegt, wurde in Versuch 37 eine Lösung mit ein wenig mehr $HgBr_2$ eingesetzt als in 34 und 35, aber mit derselben Quantität

HgJ_2 und Alkohol. Hierbei wurde 18 Tage geschüttelt. Zuvor war ein wenig rotes HgJ_2 eingesäet, um die Verzögerung aufzuheben. Es war nach dieser Zeit verschwunden; Nr. 37 liegt deshalb oberhalb der Grenzlösung, und wir können schliessen, dass in Versuchen 34 und 35 die Grenzlösung wirklich erreicht worden ist. Sie giebt für das Verhältnis der trockenen Salze: 49·1 % Mol. $HgBr_2$. Mit diesem Wert und einer graphischen Darstellung wie Fig. 5 findet man für die Grenzkrystalle: gelbe 15·5 Mol. % $HgBr_2$ (1·27 Gew. %), für die roten 4·3 Mol. % $HgBr_2$ (Gew. % 3·5).

Löslichkeitsversuche in Alkohol bei 0°.

Derselbe Alkohol wurde gebraucht wie bei 25° und 50°. Das Bad von konstanter Temperatur war wie folgt eingerichtet. In einem grossen kupfernen Cylinder von ½ m Durchmesser und Höhe stand auf einem Schemel ein zweiter Cylinder von 30 cm Durchmeser und Höhe, worin der Rührapparat befestigt war. Der Rand dieses Gefässes war auf derselben Höhe als derjenige des äusseren. Die Axe mit Scheiben, welche die Bewegung zum Schüttelapparat übertragen musste, ragte über das äussere Gefäss hinaus, so dass die Scheibe am Ende derselben ganz frei war und mit der Turbine verbunden werden konnte.

Das äussere Gefäss war bis zum Boden des inneren gefüllt mit Holzwolle und weiter nach oben mit Eis, abwechselnd mit Schichten Holzwolle. Dies machte, dass, auch wenn das Eis teils wegschmolz, doch das übrigbleibende nicht nach unten sank. Das innere Gefäss war gefüllt mit Wasser, worauf eine Schicht Eis schwamm. Der ganze Apparat war in eine wollene Decke eingehüllt und oben mit einem Brett und Wolle bedeckt, so dass er 24 Stunden stehen konnte, ohne dass das Eis im inneren Gefäss weggeschmolzen war. Die Temperatur blieb also auf 0°. Die Eisschicht im äusseren Gefäss wurde des Morgens immer wieder angefüllt, das gebildete Wasser weggenommen und das innere Gefäss mit so viel Eis versehen, als möglich war, ohne das Schütteln zu hindern.

Die Einrichtung der Flaschen mit Lösung und die Analyse war wie bei 50° und 25°. Die Resultate sind in Tabelle 10 und 11 verzeichnet.

Noch mehr als bei 25° und 50° haben wir hier mit Verzögerungen zu kämpfen. Nr. 46 ist vier Tage lang geschüttelt, bevor die zuerst gebildeten gelben Krystalle gelöst und in rote umgewandelt waren. Die anderen sind zwei Tage geschüttelt. Nr. 42, 43 und 44 haben alle ungefähr dieselbe Endlösung geliefert als 46. Diese ist deshalb der

Tabelle 11.

Nr. des Versuches	Stoff	g Lösung	Trockenes Salz	g Salz in 100 g Lösung
38	HgJ_2 rot	7·301	0·0523	0·717
39	„ „	8·174	0·0591	0·724
40	$HgBr_2$	8·013	1·0684	13·33
41	„	8·304	1.0839	13·05

Tabelle 12.

Nr. des Versuches	Total eingewogen	Abgesetzte Krystalle	In den Krystallen		In 100 g Lösung		Verhältnis $HgBr_2 : HgJ_2$ in der Lösung in
			gew. % $HgBr_2$	Mol % $HgBr_2$	g HgJ_2	g $HgBr_2$	Mol % $HgBr_2$
42	2·779 HgJ_2 2·922 $HgBr_2$ 65·03 Alkohol	1·625 gelb 0·002 rot	28·3	33·2	2·34	3·56	65·8
43	2·801 HgJ_2 2·898 $HgBr_2$ 66·37 Alkohol	1·580 gelb	28·5	33·4	2·37	3·47	64·9
44	2·514 HgJ_2 2·674 $HgBr_2$ 65·51 Alkohol	1·010 gelb 0·157 rot	26·2	30·9	2·33	3·45	65·1
45	2·545 HgJ_2 2·631 $HgBr_2$ 66·38 Alkohol	1·285 gelb 0·004 rot	27·0	31·8	2·29	3·25	64·2
46	2·678 HgJ_2 2·580 $HgBr_2$ 65·90 Alkohol	1·21 rot	6·9	8·6	2·23	3·57	67·1

Punkt F des Dreiecks FHJ in Fig. 3. Die Zusammensetzung der dazu gehörigen gelben Krystalle ist im Mittel 33·0 % $HgBr_2$, die der roten 8·6 Mol. % $HgBr_2$.

Ob hier wirklich das Gleichgewicht erreicht ist, oder ob das ganze Dreieck FHJ noch etwas nach höherem $HgBr_2$-Gehalt verschoben werden muss, würde nur nach sehr langem Schütteln sicher gestellt werden können. Bedenken wir aber, dass die roten Krystalle von Nr. 42 in zwei Tagen nicht nennenswert gewachsen sind, so können wir erwarten, dass diese Verschiebung nur sehr gering sein kann.

Die Resultate der Löslichkeitsversuche finden wir in folgender Tabelle vereinigt.

Lösungsmittel	Temperatur	Grenze gelber Krystalle	Grenze roter Krystalle
		Mol. % $HgBr_2$	
Alkohol	50°	15·5	4·3
Alkohol	25	21·3	6·2
Aceton	25	21·0	6·1
Alkohol	0	33·0	8·6

5. Übersicht der Umwandlungen in Mischkrystallen.

Übertragen wir die Resultate der Löslichkeitsversuche in die *C-T*-Figur (Fig. 1), und vereinigen wir die Grenzen der gelben Krystalle bei den verschiedenen Temperaturen miteinander, und auch jene der roten, so finden wir die Kurven *DE* und *DF*, worin *D* der Übergangspunkt von reinem HgJ_2 ist. Beide Kurven fallen sehr stark. Die Kurve *DE* können wir mit der Kurve vergleichen welche durch die optische Methode als Grenze der gelben Krystalle gefunden ist (siehe Seite 512). Wir sehen, dass diese auf befriedigende Weise zusammenfallen. Bei 50° gab die optische Methode 16%, die Lösungsversuche geben 15·5%. Bei 40° gab die optische Methode 17·5%, und finden wir durch Interpolation zwischen 25 und 50° aus den Lösungsversuchen auch 17·5%.

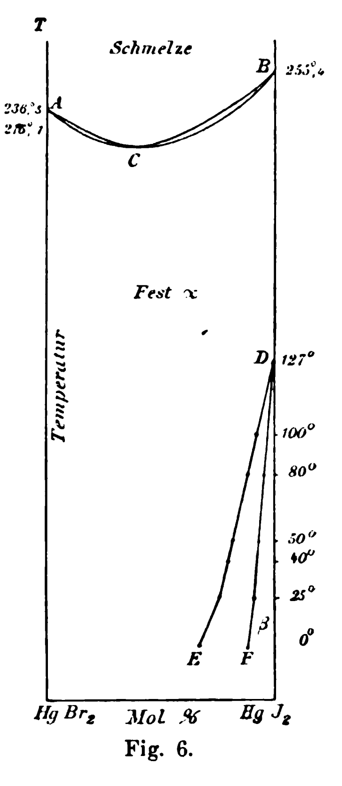


Fig. 6.

Die gegenseitige Stütze, welche diese Bestimmungen einander geben, ist von grosser Wichtigkeit. Wir sind so zu sagen von zwei Seiten auf derselben Grenze angelangt. Nach der optischen Methode ist die Grenze bestimmt, wo rote Krystalle sich total in gelbe umgewandelt haben, nach der Lösungsmethode die Grenze, wobei die gelben anfangen in rote überzugehen. Bei beiden Methoden hatten wir mit Verzögerungen zu rechnen: die optische war geneigt, ein Resultat zu geben, das zu weit nach der Bromseite abweicht. Die Lösungsversuche würden die Grenzen zu weit nach dem Quecksilberjodid verschieben. Wir sind auf denselben Endpunkt angelangt, und darin liegt ein starker Grund für die Annahme, dass wir wirklich die Gleichgewichtsgrenze erreicht und die Verzögerungen überwunden haben.

Die Kurve DF ist weniger sicher, weil sie nur aus den Löslichkeitsversuchen hat bestimmt werden können.

Aus dem Verlauf der Kurven kann man sehen, dass ein Umwandlungspunkt von $HgBr_2$, wenn dieser besteht, bei niederer Temperatur liegen wird. Es wurde deshalb mittels der dilatometrischen Methode nach diesem Punkte gesucht.

Als Flüssigkeit wurde Äthylalkohol verwendet.

Das Dilatometer wurde einige Stunden zuvor in einer Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure einer Temperatur von — 83° ausgesetzt. Dann wurde dem Brei von Alkohol und Kohlensäure mehr Alkohol zugefügt und keine neue Kohlensäure. Die Temperatur des Bades stieg jetzt allmählich. Nach und nach wurde aber durch Einwerfen von etwas fester Kohlensäure, die Temperatur einige Zeit konstant gehalten und das Dilatometer abgelesen. Die folgenden Ablesungen fanden in fünf Stunden statt:

Tabelle 13.

Temperatur	Höhe des Dilatometers	Ausdehnungskoëffizient
— 83·5	43·4	
— 57	54·9	0·434
— 56	55·35	0·45
— 54·5	56·1	0·50
— 44·3	61·0	0·48
— 40·0	62·75	0·41
— 33·6	65·40	0·40
— 24·5	69·13	0·41
— 19·1	71·37	0·41
— 14·2	73·50	0·43
— 8·2	75·98	0·43
am folgenden Tag + 25	91·6	0·468

Stellen wir diese Zahlen graphisch dar, so bekommen wir eine fast gerade Linie. Die Ausdehnung von — 83° ab ist deshalb regelmässig. Es ist kein Umwandlungspunkt gefunden. Vielleicht liegt er noch niedriger, oder er besteht gar nicht, so dass die Kurven DE und DF niemals die andere Seite erreichen.

Betrachten wir jetzt — nachdem die Lage der Umwandlungskurven festgestellt ist — noch einmal die Umwandlungserscheinungen in den trockenen Gemischen, zuerst bei solchen, die durch Erstarrung der Schmelzen erhalten sind. Nehmen wir an, dass die Erstarrung zu homogenen gelben Mischkrystallen der Konzentration c (Fig. 2) geführt hat. Diese sollten jetzt bei Abkühlung unterhalb K anfangen, sich zu zerlegen in gelbe und rote, deren Zusammensetzung sich änderte längs der Kurven OM und PN, bis sie bei F in homogene rote übergegangen

wären. Nun haben die Versuche aber gelehrt, dass diese Zerlegung ausbleiben kann bis zur gewöhnlichen Temperatur.

Wenn jetzt durch Reibung (oder auch von selbst nach längerer Zeit bei den jodidreicheren Mischungen) die Zerlegung zustandekommt, so fragt sich, ob diese bei 15° zu den Grenzen *M* (gelb) und *N* (rot) führt, wenn die Linie *MLN* für diese Temperatur gilt. Wie es hiermit steht, kann nun abgeleitet werden aus dem bei Erwärmung betrachteten Verhalten der geriebenen Mischungen.

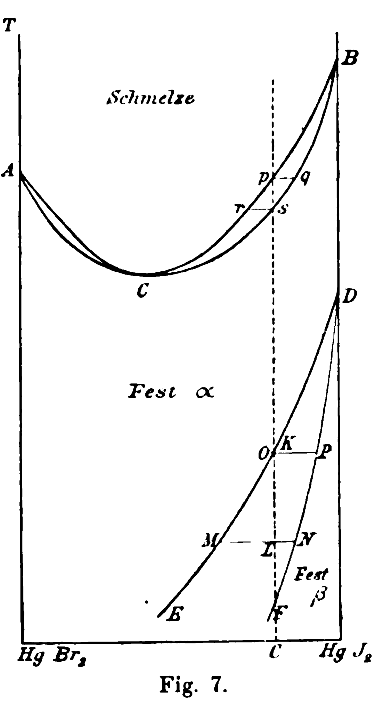


Fig. 7.

Die Versuche haben gelehrt, dass bei bestimmter Konzentration stets eine bestimmte Temperatur besteht, bei der die Masse wieder völlig gelb geworden ist, und dass diese Temperatur genau stimmt mit derjenigen, wo die anwesende Konzentration die Existenzgrenze bildet für die gelben Krystalle, wie diese aus den Löslichkeitsbestimmungen hervorgeht. Die Entmischung, welche bei 15° durch Reiben stattfindet, und die nachfolgende Erwärmung führen daher die Masse stets zum richtigen Endpunkt, und dies geschieht bei allen Mischungsverhältnissen, die oberhalb 40° gelb werden.

Daraus muss jedenfalls gefolgert werden, dass bei der Erwärmung die roten und gelben Mischkrystalle zuletzt wieder die Zustände *N—P* und *M—O* durchlaufen; ob sie es vom Anfang bereits gethan haben, und ob daher auch die Entmischung durch Reibung bei 15° zu den Gleichgewichtszuständen *M* und *N* geführt hat, ist daraus noch nicht sicher. Einige unserer Versuche lassen sogar letzte Frage verneinend beantworten.

Denn wir haben gesehen, dass eine erstarrte Masse, gleich nach dem Reiben auf die geeignete Temperatur gebracht, wohl gelb wird, und wenn damit ein Tag gewartet wird, nicht mehr.

Durch das Reiben wird also die Spannung, welche die gelben Krystalle im Entmischungsgebiet haben, aufgehoben, und sie zerfallen in rote und gelbe Krystalle anderer Zusammensetzung. Das Reiben leitet diese Umwandlung in eine grosse Menge von Punkten ein;

es bringt so zu sagen Bewegung in die gelbe Masse. Diese Bewegung bleibt auch nach dem Reiben noch bestehen, wie an der Vertiefung der Farbe sichtbar ist, welche auch nach dem Reiben noch fortschreitet. Die Partikelchen kommen also nur sehr allmählich in ihren stabilsten Zustand, dargestellt durch die Punkte *M* und *N*. Dabei entfernen sie sich aber je länger desto mehr von der ursprünglichen gelben Gruppierung *L*. Und je mehr sie davon entfernt sind, desto schwerer ist es, bei höherer Temperatur dorthin zurückzukehren. Wartet man deshalb lange mit dieser Zurückführung, dann ist der Rückweg schwieriger geworden und wird dazu eine stärkere Triebfeder erfordert, ein grösserer Unterschied zwischen der Temperatur der Umwandlung und derjenigen des Gleichgewichts. Deshalb wird am folgenden Tage bei derselben Temperatur die totale Umwandlung der Krystalle nicht mehr beobachtet, wiewohl zu erwarten ist, dass nach sehr langem Verbleiben auf dieser Temperatur die Umwandlung total sein würde.

Wir können diese Thatsachen vergleichen mit der Entmischung in zwei Flüssigkeiten oder mit dem Auskrystallisieren einer übersättigten Lösung. Die Teilchen der zweiten Phase, welche sich zuerst absetzen, sind klein, und nur allmählich wachsen sie an. Bei den zwei Flüssigkeiten vereinigen sich am Ende alle diese Teilchen zu einer homogenen Schicht. Beim Auskrystallisieren wird die Zahl der Krystalle, welche aus der Lösung sich absetzen, grösser, aber zu gleicher Zeit wachsen die erstgebildeten an.

Will man jetzt den alten Zustand einer homogenen Phase zurückführen durch Temperaturerhöhung, dann wird dies am leichtesten geschehen gleich nach der Entmischung, wenn die Teilchen noch klein sind und das definitive Gleichgewicht sich noch nicht eingestellt hat. Die niedrigste Temperatur, wobei die Zurückführung in eine homogene Phase möglich wird, ist daher ihre Existenzgrenze.

Dies ist auch der Fall bei den Mischkrystallen. Die niedrigste Temperatur, wobei die roten Krystalle verschwinden können, ist jene der Grenzkurve *DE*.

Aus diesen Betrachtungen lässt sich mit Bestimmtheit ableiten, dass solche ziemlich verwickelte Umwandlungen als Entmischung und Mischung zweier Arten Mischkrystalle jedenfalls am jetzigen Beispiel mit ziemlich grosser Leichtigkeit sich noch vollziehen können, und so ist dieser Befund ein willkommener Beitrag zu unseren Kenntnissen über die Reaktionsfähigkeit im festen Zustande.

Diese Thatsachen stellen sich neben solche, wie die Umwandlung von $HgCl_2$ und KJ in HgJ_2 durch Zusammenreiben, und neben den

Versuchen der letzten Jahre über die Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in einander oder von Kohle in Eisen.

Um zu untersuchen, wie weit die Mischfähigkeit im festen Zustande bei $HgBr_2$ und HgJ_2 geht, wurde auch noch die Umwandlung einiger mechanischer Gemische in homogene gelbe Mischkrystalle bestimmt. 5% $HgBr_2$ wurde zerrieben mit 95% rotem HgJ_2. Bei 95° kamen gelbe Flecke. Diese vermehrten sich bei höherer Temperatur, und nachdem die Temperatur in der Zeit von 5 Stunden bis 112° gestiegen war, war die ganze Masse, mit Ausnahme einiger roter Pünktchen, gelb geworden. Danach wurden 10% $HgBr_2$ und 90% HgJ_2 zusammengerieben. Bei 83° ist Änderung der Farbe zu sehen, und nach einigen Stunden auf 85° ist die Farbe orangerot. Zu einem anderen Versuch wurde eine Probe mit 10% $HgBr_2$ in ein Bad bei 80° eingesetzt, zugleich mit einem anderen Teil derselben Menge, welche geschmolzen und rotgerieben war. Erstere Masse wurde nach einem Tage heller in der Farbe, aber war doch noch rot, während die geschmolzene und geriebene Menge ganz gelb geworden war.

Die Reaktion zwischen HgJ_2 und $HgBr_2$ tritt deshalb auch ein bei den mechanisch zusammengeriebenen Gemischen, aber die Temperatur, wobei die Reaktion vollendet ist, liegt höher als bei den zusammengeschmolzenen und nachher geriebenen Mischungen.

Daher war zu erwarten, dass die Reaktion bei niedriger Temperatur viel weniger gut gelingt. So zeigte es sich auch bei folgenden Versuchen.

Aus der Richtung der Kurven war abzuleiten, dass die Mischungen mit 30 und 40% $HgBr_2$ bei 15° gelb sein sollten. Ein mechanisches Gemisch von HgJ_2 und $HgBr_2$ dieser Zusammenstellung blieb aber nach Tagen noch rot, wiewohl die Farbe etwas heller wurde. Auch bei 40° war 30% nach einigen Tagen noch rot. Die Reaktion wird deshalb bei diesen Temperaturen bedeutend verlangsamt.

Schliesslich geben diese Ergebnisse Veranlassung, noch einmal auf die Frage nach der Homogenität der Mischkrystalle zurückzukommen, welche sich bei der Erstarrung einer Schmelze gebildet haben. Wir haben Seite 449 bereits gesehen, dass diese Homogenität bei genügend langsamer Erstarrung leicht erreicht wird. Bei schneller Erstarrung dagegen war die Möglichkeit vorhanden, dass eine Schmelze der Konzentration c (Fig. 2) ein Konglomerat von Mischkrystallen lieferte, deren Zusammensetzung von q bis C variieren konnte.

Nach dem vorhergehenden ist nun zu erwarten, dass diese verschiedenen Krystalle desselben Typus noch leichter miteinander reagieren werden, als Konglomerate zweier Typen; und dass sie also,



namentlich bei höheren Temperaturen, nach einiger Zeit sich umgebildet haben werden zu homogenen Mischkrystallen der Konzentration c.

6. Quantitative Beziehungen bei geringen Konzentrationen.

In den letzten Jahren sind zufolge der Theorie von van't Hoff über die festen Lösungen[1]) mehrere Untersuchungen publiziert, mit dem Zweck, den Molekularzustand in festen Körpern zu bestimmen. Hierbei wurde gewöhnlich die Konzentration in einer flüssigen Lösung verglichen mit derjenigen in der festen Lösung und mittels des Verteilungssatzes von Nernst aus dem Molekularzustande in der flüssigen Lösung Schlüsse gezogen über denjenigen in der festen Lösung. Nur Bellati und Lussana[2]) und später Rothmund[3]) gingen aus von einer verdünnten festen Lösung allein und bestimmten die Änderung, welche der Umwandlungspunkt des Lösungsmittels untergeht durch isomorphe Beimischung eines zweiten Körpers. Gleich wie die Gefrierpunktserniedrigung einer flüssigen Lösung aus der Schmelzwärme mittels der Formel $K = 0{\cdot}02\frac{T^2}{Q}$ zu berechnen ist, so lässt sich auch die Erniedrigung des Umwandlungspunktes nach einer gleichen Formel berechnen. Hierin ist dann Q die Umwandlungswärme. In dieser Formel ist aber vorausgesetzt, dass in der Modifikation, welche bei höherer Temperatur besteht, der zugefügte Körper sich wohl auflöst, aber in der Modifikation, welche bei niederer Temperatur stabil ist, gar nicht. Bellati und Lussana untersuchten die Änderungen, welche der Umwandlungspunkt von KNO_3 durch Zufügung von anderen Nitraten erfährt, und gingen bei der Berechnung ihrer Versuche von dieser Formel aus, ohne bewiesen zu haben, dass obengenannte Bedingung erfüllt ist. Rothmund (l. c.) hat darauf eine Formel abgeleitet, worin Rücksicht genommen ist auf die Mischung in der zweiten Modifikation.

Ist nach ihm t_0 der Umwandlungspunkt des reinen Körpers B (Lösungsmittel), t_1 die Temperatur von Gleichgewicht zwischen der ersten Modifikation (α), worin c_1 Mol. $^0/_0$ des zweiten Körpers und der zweiten Modifikation (β), worin c_2 Mol $^0/_0$ des zweiten Körpers (A) gelöst ist und Q die Umwandlungswärme des Stoffes B, so lautet die Formel:

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q}(c_1 - c_2),$$

oder wenn wir $R = \frac{2}{m}$ substituieren: $t_0 - t_1 = \frac{2T^2}{mQ}(c_1 - c_2)$, worin m

[1]) Diese Zeitschr. 5, 322 (1890).

[2]) Atti del Reale Istituto Veneto (7) 26, 995 (1891).

[3]) Diese Zeischr. 24, 705 (1897).

das Molekulargewicht des Lösungsmittels. Aus der Ableitung geht hervor, dass dabei folgende Voraussetzungen gemacht sind:

1. Die Gültigkeit des Gesetzes der verdünnten Lösungen für feste Mischungen.

2. Die Dampfdruckkurven der beiden Modifikationen sind von t_0 bis t_1 gerade Linien.

3. c_1 und c_2 sind klein.

Ausserdem müssen für die Berechnung von c_1 und c_2 die richtigen Molekulargewichte gewählt werden, die der Beimischung in beiden Modifikationen zukommen. Umgekehrt kann, wenn die Bedingungen 1—3 erfüllt sind, aus dem Vergleich der Formel mit den Resultaten die Grösse dieser beiden Molekulargewichte abgeleitet werden.

Hat der gelöste Stoff in beiden das nämliche Molekulargewicht dann ist, wie schon Rothmund bemerkt, nach dem Verteilungssatz $c_1 = Kc_2$ und deshalb $t_0 - t_1$ proportional mit c_2. Dies gilt natürlich sowohl, wenn das Molekulargewicht einfach, als wenn es vielfach ist

In beiden Fällen ist dann aber $t_0 - t_1$ nicht allein proportiona mit c_2, aber ebenso mit c_1, so dass bei gleichem Molekulargewicht in beiden Modifikationen nicht allein die Kurve CF, sondern auch die Kurve DE eine gerade Linie ist.

Rothmund hat bei seiner Untersuchung über die Mischkrystalle von CBr_4 mit CCl_4 die beiden Werte c_1 und c_2 nicht bestimmen können. Er bestimmte die Umwandlungstemperatur einer Mischung mit bekanntem Gehalt an Chlorid und scheint dabei keine Andeutung eines Umwandlungsintervalls beobachtet zu haben. Es bleibt daher unsicher, ob die von ihm angegebenen Molekularprozente c die Werte c_1 oder c_2 andeuten oder vielleicht Mittelwerte. Jedoch fand er $t_0 - t_1$ proportional mit c. Verifizierung seiner Formel war unmöglich wegen Unbekanntheit des Wertes von Q.

In meinen Versuchen sind aber alle Daten bekannt, welche für diese Formel verlangt werden.

Wohl ist die Konzentration der roten Krystalle bei Temperaturen nahe am Umwandlungspunkt nicht experimentell bestimmt. Die Grenzkurve der gelben Krystalle ist aber eine gerade; nach dem oben Gesagten ist deshalb das Molekulargewicht in beiden Modifikationen gleich gross, und auch die Grenzkurve der roten Krystalle eine gerade. Durch Interpolation können wir dann den Wert von c_2 bei höherer Temperatur aus jenen bei niederen Temperaturen finden.

Q, die Umwandlungswärme, ist von **Schwarz** (l. c.) bestimmt auf 1·1516. Das Molekulargewicht m von HgJ_2 ist 454; der Umwandlungspunkt $T = 273 + 127 = 400^0$, deshalb $\frac{2\,T^2}{m\,Q} = 612{\cdot}1$.

Für 100° ist $c_1 = 0{\cdot}055$, $c_2 = \frac{127 - 100}{127 - \ \ 50} \times 0{\cdot}043 = 0.015$, deshalb $t_0 - t_1 = 24^0{,}5$, während bestimmt ist $127 - 100 = 27^0$.

Für 80° ist $c_1 = 0{\cdot}095$, $c_2 = \frac{127 - 80}{127 - 50} \times 0{\cdot}043 = 0{\cdot}026$ und hieraus $t_0 - t_1 = 42^0$, während bestimmt ist $127 - 80^0 = 47^0$.

Für 50° ist $c_1 = 0{\cdot}155$ und $c_2 = 0{\cdot}043$, deshalb $t_0 - t_1 = 68^0.5$, indem bestimmt ist $127 - 50 = 77^0$.

Bei niederen Temperaturen sind die Grenzkurven nicht mehr gerade, und deshalb ist die Formel nicht mehr anzuwenden.

Bis zu 50°, d. i. 77° unter dem Umwandlungspunkte, wird aber die Formel ziemlich gut bestätigt. Die Abweichungen bei 100° und 80° können zum Teil den Fehlern in der Bestimmung der Grenzkurven zugeschrieben werden, und bei 50° sind wir bereits ausserhalb der Bedingungen, welche bei der Ableitung der Formel gestellt sind; c_1 und c_2 sind doch bei 80° und 50° nicht mehr so klein, dass wir sie ohne Fehler gegen 1 können vernachlässigen, und auch die zwei Dampfdruckkurven von rotem und gelbem HgJ_2 werden bis zu 50° wohl nicht mehr als gerade gedacht werden können.

Ziehen wir das in Betracht, dann dürfen wir in diesen Bestimmungen wohl die erste Bestätigung der Formel von **Rothmund** sehen. Wiederum folgt, dass die Molekeln von $HgBr_2$, sowohl in den roten als in den gelben Mischkrystallen mit viel HgJ_2 einfach sind. Durch Übertragung dieses Resultates auf Krystalle mit wenig $HgBr_2$ auf jene mit viel $HgBr_2$ und die reinen Körper schliessen wir, dass auch die Krystalle von reinem $HgBr_2$ und HgJ_2 aus einfachen Molekeln bestehen.

Übersicht der Resultate.

1. Aus geschmolzenen Mischungen von $HgBr_2$ und HgJ_2 entsteht eine kontinuierliche Reihe rhombischer Mischkrystalle. Die Erstarrung findet statt nach dem Typus 3 von Prof. **Bakhuis Roozeboom**. Es giebt zwei kontinuierliche Erstarrungskurven, beide sich ausdehnend von 236·5° (Schmelzpunkt des $HgBr_2$) bis zu 255·4° (Schmelzpunkt des HgJ_2) und durch ein Minimum gehend bei 216·1° und 59 Mol. % $HgBr_2$.

2. Der Unterschied zwischen Anfangs- und Enderstarrungspunkt und



also auch zwischen der Konzentration der Schmelze und der mit ihr koëxistierenden Krystalle ist gering und im Minimumpunkt Null.

3. Die Umwandlungstemperatur des gelben rhombischen in das rote tetragonale HgJ_2 (127°) wird durch die Bromidbeimischung erniedrigt. Sie geht aber zugleich über in ein Umwandlungsintervall, bestimmt durch eine Grenzlinie für die gelben und eine zweite für die roten Mischkrystalle, welche durch folgende Daten festgelegt sind:

Molekülprozente $HgBr_2$.

Temperatur	Grenze der roten Krystalle	Grenze der gelben Krystalle
127°	0	0
100	(1·5)[1]	5·5
80	(2·6)	9·5
50	4·3	15·5
40	(5·0)	17·5
25	6·2	21·3
0	8·6	83·0

4. Der Verlauf dieser beiden Grenzlinien stimmt über eine grosse Strecke mit der Formel von **Rothmund** und deutet darauf, dass das $HgBr_2$ in beiden Modifikationen des HgJ_2 als einfache Moleküle gelöst ist.

5. Die Lage der Grenzlinien ist derart, dass ein eventueller Umwandlungspunkt für $HgBr_2$ bei sehr niedriger Temperatur liegen müsste. Ein solcher Punkt hat nicht gefunden werden können. In Übereinstimmung hiermit bleiben auch die bromreichen Mischkrystalle bei Abkühlung im rhombischen gelben Zustande bestehen. Die ganze Umwandlungserscheinung entspricht daher dem Typus Ia von **Bakhuis Roozeboom**.

6. Die Grenzlinie der gelben Mischkrystalle ist durch den Farbenumschlag bestimmt; während die bei unterschiedenen Temperaturen koëxistierenden gelben und roten Krystalle durch Löslichkeitsversuche bestimmt sind. Konform mit einer theoretischen Ableitung von **Bakhuis Roozeboom** sind die Grenzen unabhängig von der Art des Lösungsmittels, und dies wurde mit Aceton und Alkohol als Lösungsmittel bestätigt.

In beiden Lösungsmitteln und bei Temperaturen von 0—50° erwies sich stets die Lösung reicher an Bromid als die gelben Krystalle, wodurch ein neues Beispiel geliefert wird für eine besondere Art des Zusammenhangs zwischen fester und flüssiger Lösung, dessen Konsequenzen in Übereinstimmung mit der Theorie von **Bakhuis Roozeboom** (diese Zeitschr. **8**, 527) sich hier realisieren liessen.

---

[1]) Die umklammerten Ziffern sind durch Interpolation erhalten.

7. Die gelben Mischkrystalle wandeln sich bei Abkühlung graduell in rote um, wobei sie fortwährend ihre Zusammensetzung ändern müssen. Diese Umwandlung, sowie die umgekehrte bei Temperaturerhöhung, leiden merkbar an Verzögerung, welche bei sinkender Temperatur grösser ist als bei steigender und mit dem Bromidgehalt der Krystalle zunimmt. Die bromidreicheren wandeln sich sogar bei niederer Temperatur nur beim Zerreiben um. Andererseits ist bei Temperaturen oberhalb etwa 50° die Reaktionsfähigkeit zwischen HgJ_2 und $HgBr_2$ im festen Zustande gross genug, dass nach längerer Zeit sogar aus den mechanisch gemischten Stoffen Mischkrystalle im Gleichgewichtszustande resultieren.

Amsterdam, 20. November 1899.

Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat.

Von

D. J. Hissink.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Diese Untersuchung bildet eine weitere Prüfung der theoretischen Betrachtungen von Prof. Bakhuis Roozeboom[1]) über die Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen. Sie schliesst sich an die Untersuchungen von van Eyk[2]) über das System $KNO_3 + TlNO_3$ und an diejenigen von Reinders[3]) über das System $HgBr_2$ und HgJ_2 an. Während in diesen Untersuchungen Beispiele geliefert waren von den Erstarrungstypen 3 und 5, liefert das System $KNO_3 + NaNO_3$ ein neues Beispiel für Typus 5, das System $AgNO_3 + NaNO_3$ das erste Beispiel für Erstarrungstypus 4. Die Umwandlung geschieht bei beiden Systemen nach Typus IIIa.

Erster Teil.

Natriumnitrat und Kaliumnitrat.

§ 1. Bildung der Mischkrystalle aus den Schmelzen.

Retgers[4]) hat gefunden, dass aus wässerigen Lösungen von KNO_3 und $NaNO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur sich zweierlei Art Mischkrystalle absetzen, hexagonale und rhombische. Die hexagonalen enthalten nach ihm von 0 bis ungefähr 0·5 % KNO_3 beigemischt, die rhombischen von 0 bis ungefähr 0·5 % $NaNO_3$. Das erneuerte Studium dieses Systems wurde veranlasst durch eine Abhandlung Carveths[5]) über das System KNO_3, $NaNO_3$, $LiNO_3$, wovon er sagt, dass er die Komponenten so gewählt habe, dass sie weder feste Lösungen noch Mischkrystalle bilden.

---

[1]) Diese Zeitschr. 30, 385 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. 30, 430 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. 32, 492 (1900).
[4]) Diese Zeitschr. 4, 620 (1889).
[5]) Journ. of Phys. Chemistry 2, 209.

Carveth sagt nicht, ob er mit Retgers' Untersuchungen bekannt gewesen sei, diesen aber weniger Zutrauen beimesse, weil Retgers keine quantitativen Analysen der Mischkrystalle gemacht und nur auf mikrochemischem Wege ihre Zusammensetzung geschätzt hat.

Da es sich bei dem Studium der Erstarrungskurven gezeigt hatte, dass KNO_3 und $NaNO_3$ hauptsächlich dem von van Eyk und Cady[1]) studierten Typus angehörten, habe ich dieses System nicht weiter geprüft als nötig war, um das Dasein von Mischkrystallen sicher zu stellen. Die Schmelzlinie $KNO_3 - NaNO_3$ ist von Carveth bereits bestimmt worden. Er giebt seine Resultate in Gewichtsprozenten; ich stelle daneben die Berechnung in Molekularprozenten.

Nr.	KNO_3 Gew. %	$NaNO_3$ Gew. %	KNO_3 Mol. %	$NaNO_3$ Mol. %	Erstarrungspunkte
1 (A)	0	100	0	100	308°
2	10	90	8·49	91·51	293
3	20	80	17·37	82·63	276
4	30	70	26·50	73·50	259
5	40	60	35·93	64·07	240
6	50	50	45·68	54·32	224
7 (C)	54·5	45·5	50·7	49·3	218
8	60	40	55·77	44·23	228
9	70	30	66·24	33·76	248
10	80	20	77·08	22·92	277
11	90	10	88·15	11·85	308
12 (B)	100	0	100	0	337

Die Ziffern der ersten Spalte beziehen sich auf die Punkte in Fig. 1.

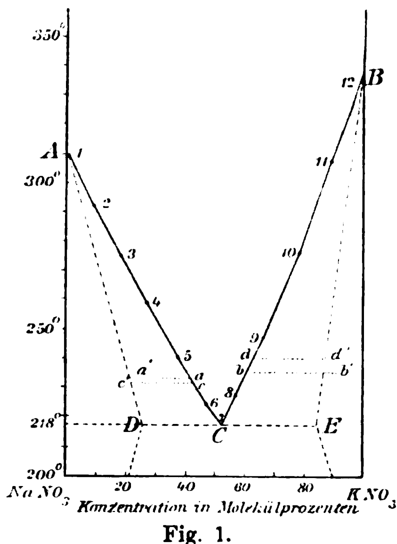


Fig. 1.

Eigene Experimente.

Das benutzte KNO_3 und $NaNO_3$ erhielt ich durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein. Um die Zusammensetzung der Mischkrystalle zu bestimmen, wurde der Apparat von van Eyk[2]) angewandt und damit in der von ihm beschriebenen Weise experimentiert, wobei die zuerst sich abscheidenden Krystalle in einem konischen Rohr durch Absaugen von der

[1]) Journ. of Phys. Chemistry 3, 127.
[2]) Diese Zeitschr. 30, 432 (1899).

Mutterlauge abgesondert wurden. Weder die abgesetzten und nachher abgesogenen Mischkrystalle von KNO_3 und $NaNO_3$, noch die erstarrte Schmelze lösten sich nach Erstarrung von den Wänden und waren also nicht durch Ausstossen aus dem Rohr zu entfernen. Um dennoch von der Krystallmasse möglichst den mittleren Teil zu bekommen, wurde der untere Teil, in dem sich natürlich die meiste Mutterlauge befindet, mittels einer Nadel entfernt. Bisweilen gelang es, die Krystalle dann auszustossen, bisweilen sassen sie zu fest, und der mittlere Teil musste in Wasser gelöst werden. Dieses kam bei den Krystallen des Natriumtypus in höherem Masse vor als bei denjenigen des Kaliumtypus. Alles dieses gilt auch für die Krystalle des Systems $AgNO_3 - NaNO_3$.

Bei den Versuchen 1 und 2 der folgenden Tabelle ist die Analyse mittels Wägung als Nitrate und Sulfate gemacht. Diese Methode ist einigermassen ungenau, insofern sie bei einem geringen Fehler im Glühen und Wägen einen grossen Fehler im Resultat veranlasst. Bei den Versuchen 3 und 4 ist die Methode zur Bestimmung von K mit $HClO_4$ [1]) angewandt. Diese bietet den Vorteil, dass sie uns ausser der Summe der Gewichte der Nitrate und Perchlorate auch das Gewicht des $KClO_4$ kennen lehrt, dass durch Alkohol von 96 % vom $NaClO_4$ getrennt wird. Die Resultate der letzten zwei Versuche verdienen deswegen mehr Zutrauen als die der ersten zwei. Überdies wurde bei diesen zur Bestimmung der Quantität Mutterlauge, welche zwischen den Krystallen hängen bleibt, der Schmelze eine kleine Quantität Bleinitrat hinzugefügt.

Es ist nicht sehr wahrscheinlich, dass $Pb(NO_3)_2$ Mischkrystalle giebt mit KNO_3 oder mit $NaNO_3$; wäre dem aber so, so ist seine Anwesenheit in den Krystallen nur teilweise der Mutterlauge zuzuschreiben.

Übersicht der Versuche.

Versuch	Totale Quantität der Schmelze	Zusammensetzung der Schmelze	Totale Quantität der Mischkrystalle	Zusammensetzung der Mischkrystalle
1	28·6 g	a { 60·9 % Na, 39·1 K	0·5 g	a' { 75 % Na, 25 K
2	30·7	b { 39·8 Na, 60·2 K	0·5	b' { 10·8 Na, 89·2 K
3	28·2	c { 59·7 Na, 40·3 K	1·5	c' { 79·4 Na, 20·6 K
4	28·0	d { 37·5 Na, 62·5 K	1·5	d' { 12·5 Na, 87·5 K

[1]) Kreider, Sill. Journ. 1895, 443.

Die Buchstaben vor den Klammern beziehen sich auf die Punkte in Fig. 1.

Wenn bei *a'* die Mutterlauge auch abgezogen wäre, würde dieser Punkt ein wenig mehr nach links verschoben und also ungefähr zur Höhe von *c'* gekommen sein. An der Seite des KNO_3 setzen sich die Krystalle besser ab, und befindet sich weniger Mutterlauge dazwischen. Der Punkt *b'* müsste also noch ein wenig nach rechts verschoben werden. Dies ist aber hinsichtlich der Lage von *d'* weniger wahrscheinlich, und der Fehler kann vielleicht aus der weniger genauen Analyse von *b'* erklärt werden.

Obgleich wir also nur wenige Data haben, so zeigt sich doch aus der Fig. 1, dass es zwar einen sehr grossen Unterschied in der Zusammensetzung giebt zwischen der Schmelze und den daraus abgeschiedenen Krystallen, aber andererseits, dass auf beiden Seiten der Schmelzlinie keine reinen Bestandteile, sondern Mischkrystalle abgeschieden werden.

Die Beimischung von KNO_3 in $NaNO_3$ zeigt sich grösser als diejenige des $NaNO_3$ in KNO_3. Wenn wir die Punkte *A* und *c'*, und *B* und *d'* vereinigen, finden wir für die Grenzmischkrystalle *D* und *E* bei der Minimumerstarrungstemperatur von 218° etwa 24 % KNO_3 und 85 % KNO_3 (immer ausgedrückt in Mol. %).

Hieraus folgt, dass KNO_3 und $NaNO_3$, ganz wie KNO_3 und $TlNO_3$, und Monochloressigsäure und Naphtalin dem Erstarrungstypus 5 von Bakhuis Roozeboom angehören.

§ 2. Umwandlungstemperaturen der Mischkrystalle von KNO_3 und $NaNO_3$.

Gäben KNO_3 und $NaNO_3$ keine Mischkrystalle, so würde bei Beimischung von $NaNO_3$ die nämliche Umwandlungstemperatur gefunden werden als bei reinem KNO_3. Für reines KNO_3 und für einige Mischungen mit $NaNO_3$ wurde die Umwandlungstemperatur bestimmt nach der thermischen Methode von Bellati und Lussana[1]).

Zu folgenden Versuchen wurde ein Bad von Xyloldampf gebraucht, und stets habe ich bei steigender Temperatur gearbeitet.

Reines KNO_3.

Methode Bellati und Lussana, steigend in Xyloldampf.

Temperatur	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 0.2° C.
126°	0 Min. 0 Sek.	
127	0 „ 10 „	2
127·2	0 „ 15 „	5

[1]) Siehe van Eyk, Diese Zeitschr. **30**, 438 (1899).



Temperatur	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 0.2° C.
127·4	0 Min. 20 Sek.	5
127·6	0 „ 25 „	5
127·8	0 „ 33 „	8
128	1 „ 25 „	52
128·2	1 „ 40 „	15

Umwandlungstemperatur 127·9°.

II. Erstarrte Mischung von 1·57 Mol.-°/₀ $NaNO_3$.

Methode Bellati und Lussana, steigend in Xyloldampf.

Temperatur	Zeit in Min. und Sek.	Diff.
123°	0 Min. 0 Sek.	
124	0 „ 42 „	8.4
125	1 „ 45 „	12·6
125·2	2 „ 0 „	15
125·4	2 „ 15 „	15
125·6	2 „ 32 „	17
125·8	2 „ 53 „	21
126	3 „ 13 „	20
126·2	3 „ 33 „	20
126·4	4 „ 0 „	27
126·6	4 „ 27 „	27
126·8	4 „ 53 „	26
127	5 „ 25 „	33
127·2	5 „ 52 „	27
127·4	6 „ 21 „	29
127·6	6 „ 42 „	21
127·8	7 „ 1 „	19
128	7 „ 15 „	14
129	7 „ 48 „	6·6
130	8 „ 15 „	5·4
131	8 „ 50 „	7·0

Umwandlungstemperatur 126·4—127·4°.

III. Erstarrte Mischung von 3·5 Mol.-°/₀ $NaNO_3$.

Methode Bellati und Lussana, steigend in Xyloldampf.

Temperatur	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1° C.
117	0 Min. 24 Sek.	
118	0 „ 42 „	18
119	1 „ 5 „	23
120	1 „ 30 „	25
121	1 „ 56 „	26
122	2 „ 27 „	31
123	2 „ 58 „	31
124	3 „ 27 „	29
125	3 „ 54 „	27
126	4 „ 15 „	21
127	4 „ 37 „	22
128	4 „ 58 „	21

Umwandlungstemperatur 121—124°.

Übersicht.

Versuch	Mol. % $NaNO_3$	Umwandlungstemperatur
I	0	127·9
II	1·57	126·4—127·4
III	3·5	121—124

Beim reinen KNO_3 ist die Umwandlung ziemlich scharf zu beobachten, was auch mit früheren Beobachtungen stimmt. Bei den Versuchen mit Mischungen ist sie im allgemeinen nicht scharf ausgesprochen, auch nicht bei mehreren anderen angestellten Versuchen. Bereits von 6% $NaNO_3$ an konnte nach der thermischen Methode keine Umwandlung mehr beobachtet werden.

Ist also die genaue Umwandlungstemperatur schwer anzugeben, so zeigt sich doch, dass sie mit steigendem Na-Gehalt sinkt. Dadurch wird also bestätigt, was aus der Analyse der abgeschiedenen Krystalle gefunden war, dass KNO_3 und $NaNO_3$ Mischkrystalle bilden.

Wegen der Ungenauigkeit in der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen habe ich die Untersuchung nicht weiter geführt, umsomehr als das folgende Beispiel hinsichtlich des Ganges dieser Umsetzung in Mischkrystallen dem nämlichen Typus angehört und bessere Resultate gab.

Zweiter Teil.

Silbernitrat und Natriumnitrat.

Natriumnitrat krystallisiert hexagonal-rhomboëdrisch. Eine andere Krystallform ist nicht bekannt. Ich habe zwischen -50° und $+270^\circ$ vergeblich dilatometrisch nach einem Umwandlungspunkt gesucht. Von -50° bis $+10^\circ$ wurde ein Alkoholdilatometer, von 10° bis 170° ein Öldilatometer gebraucht. Weil bei dieser letzten Temperatur eine Zersetzung eintrat, ist von 170° bis 270° Hg als Flüssigkeit angewendet.

Silbernitrat ist bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch. Frankenheim[1]) giebt an, dass es keiner Veränderung unterliegt. Lehmann[2]) ist der erste, der darauf hinweist, dass sich aus geschmolzenem $AgNO_3$ Krystalle von anderem Habitus absetzen, die bei gewöhnlicher Temperatur sich in die rhombischen umwandeln. Der erste, der eine bestimmte Umwandlungstemperatur nennt, ist W. Schwarz[3]).

Mittels der optischen Methode konstatiert er, dass das $AgNO_3$

[1]) Pogg. Ann. **93**, 14 (1854).

[2]) Zeitschr. f. Krystall. **1**, 97 (1877). — Wied. Ann. **24**, 1 (1885).

[3]) Preisschrift.



bei 159·7° aus der rhombischen in die hexagonal-rhomboëdrische Modifikation übergeht. Bei absteigender Temperatur findet er 159·2°.

Schliesslich erwähnt van't Hoff[1]), dass Silbernitrat bei 58° eine Änderung der Krystallform zeigt. Von dieser Umwandlungstemperatur habe ich indessen weder bei meinen optischen, noch bei meinen thermischen Untersuchungen eine Andeutung entdecken können.

Étard[2]) hat die Löslichkeit von $AgNO_3$ in Wasser bestimmt; das Resultat war von 55° an $S = 81 + 0{\cdot}1328\, t$, wo S die gelöste Quantität $AgNO_3$ bedeutet. In diesen Untersuchungen befindet sich ein Fehler. Wenn bei 159·8° eine andere Modifikation des Silbernitrats auftritt, muss die Löslichkeitskurve einen Knick zeigen und kann also keine gerade Linie sein.

Über die Mischkrystalle von $AgNO_3$ und $NaNO_3$ ist nur sehr wenig bekannt. Durch Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur hat Retgers[3]) gefunden, dass aus Lösungen von $NaNO_3$ und $AgNO_3$ sich hexagonale Mischkrystalle absetzen von 0 bis höchstens 52·5 Gew. $^0/_0$ $AgNO_3$ und rhombische Mischkrystalle von 0 bis höchstens 0·8 Gew. $^0/_0$ $NaNO_3$.

§ 1. Bildung von Mischkrystallen aus den Schmelzen.

Reines Silbernitrat wurde geschmolzen, um die Säure zu entfernen, in Wasser gelöst, filtriert und dann eingedampft bis zur Trockene. Die letzten Spuren HNO_3 und H_2O wurden bei 110° im Dunklen abgetrieben. Umkrystallisieren von $AgNO_3$ ist sehr unvorteilhaft wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser.

Das benutzte $NaNO_3$ erhielt ich durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein.

An Mischungen von $AgNO_3$ und $NaNO_3$ von 0 bis 100 $^0/_0$ habe ich die Erstarrungstemperatur beobachtet, d. h. die Temperatur bestimmt, wo die ersten Mischkrystalle sich absetzen, und auch so viel möglich die Temperatur, bei der alles fest geworden war.

Gearbeitet ist mit dem Apparat von van Eyk in der von ihm[4]) beschriebenen Weise. Bei diesen Versuchen wurde fast gar keine Überkaltung beobachtet.

Landolt und Börnstein geben für reines $AgNO_3$ Schmelzpunkte zwischen 198° und 224°. Ich habe 208·6° gefunden.

[1]) Vorlesungen **1**, 25.

[2]) Ann. de chim. et de phys. 1894.

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 599 (1889).

[4]) Diese Zeitschr. **30**, 431 (1899).

Nr. der Versuche	Mol.-% $NaNO_3$	Anfang der Erstarrung	Ende der Erstarrung
1 (*A*)	0	208·6°	208·6°
2	8	211·4	210
3	15·06	215	212
4	19·46	217·2	214·8
5	21·9	222	215
6	26	228·4	216·5
7	29·7	234·8	217·5
8	36·2	244·4	217·5
9	47·3	259·4	237·6
10	58·9	272	257
11	72	284	274
12 (*B*)	100	308	308

Bei allen diesen Versuchen wurde die Temperatur des Ölbades so reguliert, dass sie etwa 10° niedriger war als diejenige der erstarrenden Schmelze.

Die Erstarrung der reinen Nitrate fand ziemlich genau bei konstant bleibender Temperatur statt. Jedoch muss bemerkt werden, dass, wenn man diese Erstarrung wie bei unserer Versuchsanordnung an einer Menge von einigen Grammen beobachtet, es sich zeigt, wie äusserst schwierig es ist, vollkommen reine Substanzen zu bekommen. Die letzten Partien zeigen immer einen Erstarrungspunkt, der einige Zehntelgrade niedriger liegt als der Anfangspunkt.

Die Erstarrung aller Mischungen findet graduell statt, jedoch mit Unterschied. Bei einzelnen sinkt die Temperatur regelmässig, bis die Erstarrung vollständig ist. Bei Versuchen 5 und 6 stand das Thermometer kurze Zeit still bei 217·5°, bevor noch die Erstarrung zu Ende war. Bei 7 und 8 fand ein Stillstand beim Endpunkt statt, der wieder 217·5° war.

Dadurch wird die Lage einer Umwandlungstemperatur bei 217·5° angedeutet, welche auch hervorgeht aus der Richtung der Kurven, welche die Anfangserstarrungspunkte angeben. Sie werden in Fig. 2 dargestellt durch AC und CB und zeigen bei C einen scharfen Knick.

Nachdem also die Kurven AC und CB festgestellt waren, war es in zweiter Linie erwünscht, die Zusammensetzung der Mischkrystalle zu bestimmen, welche sich beim Erstarren absetzen. Dafür wurde der Apparat von van Eyk[1]) angewandt und damit in der von ihm beschriebenen Weise experimentiert. Bestimmte Quantitäten $AgNO_3$ und $NaNO_3$ wurden in einem Wägegläschen gewogen und nach Mischung durch einen Trichter in den Apparat geführt; die Zusammensetzung

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 432 (1899).

der Schmelze ist also genau bekannt. Der $AgNO_3$-Gehalt der abgesetzten Krystalle wurde bestimmt durch Titrierung mit $KCNS$. Folgende Tabelle giebt den Zusammenhang zwischen C_S und C_L.

Mol.-% $NaNO_3$ in der Schmelze C_L	Mol.-% $NaNO_3$ in den Krystallen C_S	Nr. der Versuche
10·9	14·1	13
16·2	22·6	14
25·5	43·1	15
33·7	49·3	16
45·3	59·8	17
58·9	70·0	18
72·0	78·8	19

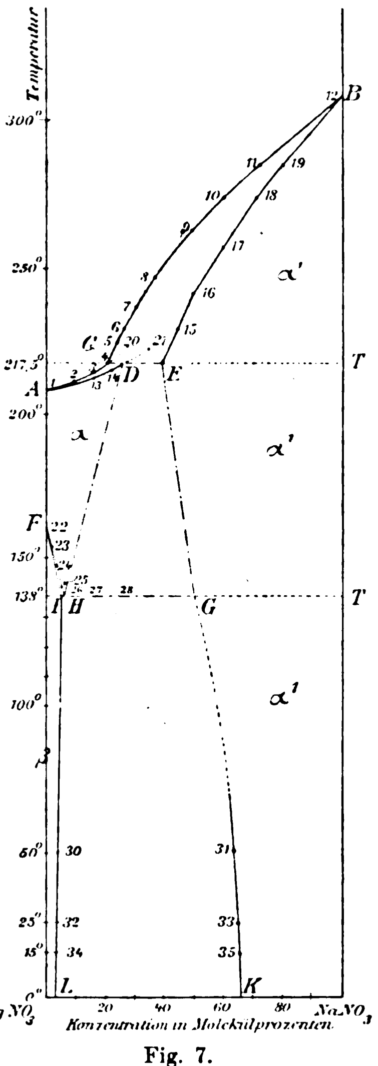


Fig. 7.

Die Punkte 13, 14 etc. in Fig. 2 sind dadurch erhalten, dass aus den durch die Ziffern der ersten Reihe (Mol.-% $NaNO_3$ in der Flüssigkeit) angezeigten Punkten der Schmelzlinie, Horizontallinien gezogen werden bis zu den Punkten, welche die Konzentration der zweiten Reihe anzeigen.

Die Punkte geben vereinigt die zwei Kurven AD und EB.

Erstere giebt die Reihe der Mischkrystalle an, welche mit der Kurve AC der Schmelzen korrespondiert; letztere die Mischkrystalle, welche mit der Schmelzkurve CB korrespondieren.

Die Mischungsreihe ist also nicht kontinuierlich, sondern springt bei 217·5° vom Punkt D zum Punkt E über, für welche Punkte aus der Fig. die Werte 26% und 38% Mol. $NaNO_3$ abgeleitet werden. Ebenso finden wir für Punkt C den Wert 19·5% Mol. $NaNO_3$.

Daher bekommen wir das Resultat, dass aus Schmelzen mit 0 bis 19·5% Mol. $NaNO_3$ sich Mischkrystalle bilden mit 0 bis 26% Mol. $NaNO_3$ und aus den Schmelzen mit 19·5 bis 100% Mol. $NaNO_3$ Mischkrystalle mit 38 bis 100% Mol.

Es besteht daher eine Lücke in der Mischungsreihe. Hiermit

stimmt überein, dass die Krystalle, welche sich aus den Schmelzen AC absetzen, einen ganz anderen Habitus zeigen als diejenigen, welche sich aus den Schmelzen CB absetzen. Erstere sind deutlich glänzende Blättchen, vollkommen den Krystallen ähnlich, welche sich aus geschmolzenem $AgNO_3$ bilden; letztere sind viel flockiger und gleichen den aus geschmolzenem $NaNO_3$ sich absetzenden Krystallen.

Wir haben hier also ein Beispiel, und zwar das erste, für Typus 4, von Prof. Bakhuis Roozeboom[1]): die isomorphe Mischungsreihe hat eine Lücke, die Erstarrungskurve einen Umwandlungspunkt.

Die Richtung der beiden Erstarrungskurven folgt im Punkte C auch der Regel, welche für sie abgeleitet wurde (siehe loc. cit. Seite 401). Nicht allein ist der Richtungsunterschied in der Fig. 2 deutlich zu sehen, noch sicherer erhellt dieser aus der Lage der Punkte 20 und 21, welche ich einmal zufällig erhielt, als ich eine Mischung mit 22·4°/₀ Mol. $NaNO_3$ erstarren liess und dabei Mischkrystalle mit 32·4°/₀ $NaNO_3$ erhielt vom Silbernitrattypus. Diese Punkte 20 und 21 liegen also auf der Verlängerung von AC und AD.

Auch die Erstarrungserscheinungen, welche wir beobachtet haben, sind konform der Lage der Kurven AD und EB und der Schlussfolgerungen, welche Prof. Roozeboom daraus gezogen hat (loc. cit. Seite 402). Sogar die Enderstarrungspunkte aus der Tabelle Seite 544 fallen sehr befriedigend zusammen mit den Schnittpunkten der aus den Punkten 2—11 gezogenen Vertikallinien, mit diesen Kurven und mit ihrer horizontalen Verbindungslinie DE.

Ich erinnere nur daran, dass nach dem Erstarrungstypus, welchen wir hier gefunden haben, alle Schmelzen der Kurve AC im Gebiete zwischen AC und AD kontinuierlich erstarren müssen, ohne dass irgendwo das Thermometer stehen bleibt (Versuche 2—4). Das nämliche muss statt finden mit denjenigen Schmelzen der Kurve CB, deren Konzentration an $NaNO_3$ grösser ist als diejenige des Punktes E (Versuche 9—11). Bei diesen letzteren ist also das Erstarrungsintervall zwischen CB und EB sehr gross.

Mit den Schmelzen zwischen 19·5 und 38°/₀ Mol. $NaNO_3$ steht es anders. Erstere erstarren zuerst graduell, bis die Temperatur auf 217·5° erniedrigt ist, und die letzten Mischkrystalle die Zusammensetzung des Punktes E (38°/₀) bekommen haben. Bei weiterer Abkühlung findet jetzt die Umwandlung statt.

$$\text{Schmelze } C + \text{Krystalle } E \rightarrow \text{Krystalle } D.$$

[1]) Diese Zeitschr. 30, 399 (1899).



Während dieser Umwandlung bleibt die Temperatur auf 217·5°. War die Anfangskonzentration zwischen 26 und 38% (Versuche 7 und 8), so resultiert ein Konglomerat von Mischkrystallen D und E, und ist also 217·5° auch der Endpunkt der Erstarrung. War die Konzentration zwischen 19 und 26% (Versuche 5—6), so werden die E-Krystalle gänzlich verschwinden, und resultiert der Komplex Schmelze $C +$ Krystalle D, welcher nach kurzem völlig erstarrt, sobald die Temperatur auf der Kurve AD angelangt ist.

Hiermit stimmt völlig das beobachtete Verhalten der verschiedenen flüssigen Mischungen.

§ 2. Umwandlungstemperaturen der Mischkrystalle von $AgNO_3$ und $NaNO_3$.

Nach dem vorigen haben wir unterhalb der Linie AD eine homogene Reihe Mischkrystalle des α-Typus; unter EB eine homogene Reihe Mischkrystalle des α'-Typus, während die Punkte unter der geraden Linie DE ein Komplex der Grenzkrystalle beider Typen darstellen. Diese Grenzen können sich mit der Temperatur ändern. Beide Typen α und α' gehören noch demselben Krystallsystem, dem hexagonalen, an.

Ausser diesen Änderungen kann nun ferner noch bei $+160°$ eine Umwandlung von hexagonalem in rhombisches Silbernitrat stattfinden. Dieselbe Umwandlung werden wir auch bei den Mischkrystallen des α-Typus antreffen, und, wie die Versuche lehrten, bei erniedrigter Temperatur. Dagegen findet in den α'-Krystallen keine Umwandlung statt, weil diese beim $NaNO_3$ nicht auftritt.

Die bekannten Methoden für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen[1]) sind hier alle angewandt.

A. Bestimmungen nach der optischen Methode.

Wie schon mitgeteilt (Seite 542), hat Schwarz den Umwandlungspunkt der rhombischen Modifikation von $AgNO_3$ in die rhomboëdrische optisch beobachtet bei 159·7°. Dieses Resultat fand Bestätigung bei meinen thermischen Untersuchungen. Bei Abkühlung fand Schwarz 159·2°; und es ist ihm also gelungen, die Umwandlungstemperatur ziemlich scharf einzuschliessen.

Bei reinem $AgNO_3$ habe ich dieselbe Erfahrung gemacht wie

[1]) Siehe Reinders, Diese Zeitschr. 32, 502 (1900).

Schwarz[1]). Ein zwischen zwei Deckgläschen hergestellter Schmelzfluss erwies sich als ungeeignet zur genauen Ermittelung der Umwandlungstemperatur, da die Umwandlung nicht hinreichend rasch fortschritt. Dagegen lieferten isolierte Krystalle, welche sich aus Lösungen in Wasser abgeschieden hatten, ein sehr befriedigendes Ergebnis[2]).

Bei den Mischkrystallen konnte ich aus wässerigen Lösungen nur Krystalle bekommen mit höchstens 2°/₀ Mol. $NaNO_3$ und war also genötigt, die reicheren Krystalle aus einem zwischen zwei Deckgläschen erstarrten Schmelzfluss zu erhalten. Nur einmal ist es mir hiermit gelungen, eine Umwandlung deutlich zu beobachten, sowohl bei steigender Temperatur als bei sinkender.

Bei einer Wiederholung mit demselben Gläschen war das Phänomen schon weniger scharf und am nächsten Tage war es gar nicht mehr zu sehen. Selbst nach längerem Suchen hat es mir nicht gelingen wollen, einen Teil des Feldes wieder sich verändern zu sehen. Sorgfältig und wiederholt habe ich weit ober- und unterhalb 160° mehrere Konzentrationen untersucht, aber erfolglos.

B. Bestimmungen nach der thermischen Methode.

Die thermische Methode von Bellati und Lussana[3]) (in die erstarrte Masse einen Tropfen Hg einführen zum Kontakt mit dem Thermometer) ist bei $AgNO_3$ nicht anzuwenden. Rothmund[4]) bringt den Kontakt zwischen Stoff und Thermometer auf andere Weise an. Er macht den Stoff mit einer Flüssigkeit zu einem Brei, in welchen das Thermometer eingesetzt wird. Teilweise habe ich diese Methode angewandt; bisweilen auch das Thermometer bloss in das fein pulverisierte Salz gesteckt.

Ich habe lange gesucht nach einer geeigneten Flüssigkeit, die von $AgNO_3$ in der Nähe von 160° nicht angegriffen wird. Zuletzt erwies gereinigtes Paraffinöl sich noch am besten[5]).

---

[1]) Preisschrift Seite 43. Für die Beschreibung des Apparats siehe van Eyk. Diese Zeitschr. 30, 446 (1899).

[2]) Das Mikroskop war hierfür vertikal aufgestellt.

[3]) Diese Zeitschr. 9, 378 (1891; siehe auch van Eyk, Diese Zeitschr. 30, 438 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. 24, 705 (1897).

[5]) Das Paraffinöl erhielt ich folgenderweise rein: Paraffinöl mit ungefähr 10°/₀ starker H_2SO_4 wurde gut geschüttelt, eine Nacht sich selbst überlassen und getrennt. Dies wurde so oft wiederholt, bis die H_2SO_4 sich nicht mehr färbte. Nachdem es mit Wasser und etwas NH_3 gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet war, wurde das Öl in vacuo destilliert. Das also erhaltene Produkt wurde jetzt



Ich habe zuerst einige Versuche mit einer und derselben Quantität $AgNO_3$ gemacht. Sie war zuerst auf 180° erhitzt, um sicher zu sein, dass die Umwandlung stattgefunden hatte, und wurde dann gebracht resp. in Xyloldampf, Anilindampf, Xyloldampf. etc. Die Temperaturen dieser Bäder sind 142° und 182°, während die Umwandlungstemperatur bei $\pm$ 160° liegt. Das Thermometer stand bei diesen Versuchen in dem fein pulverisierten Stoffe; die Zeit wurde an einem Chronometer abgelesen. Es wurde für die Umwandlungstemperatur gefunden:

1. Sinkend in Xyloldampf 149·8°;
2. Steigend in Anilindampf 159—161°;
3. Sinkend in Xyloldampf 157°;
4. Steigend in Anilindampf 159—161°;
5. Sinkend in Xyloldampf 157·5°.

Aus diesen Versuchen folgt also klar, dass bei diesem Hin- und Hergehen die Molekeln leichter aus der einen Krystallform in die andere hinübergehen. Die bei sinkender Temperatur gefundene Verzögerung wird ja stets geringer. Bei steigender Temperatur war der Umwandlungspunkt weniger scharf.

Bei den Mischkrystallen war die Umwandlung thermisch viel weniger gut zu beobachten. Ich fand bei sehr niedrigem *Na*-Gehalt (1 °/₀ Mol.) noch eine sehr geringe Andeutung, aber bei höherem Gehalt war gar nichts zu sehen.

Ich habe darum die thermische Methode abgeändert, gestützt auf folgende Erwägungen.

Führt man die Bestimmung bei steigender Temperatur aus, so wird im allgemeinen die Umwandlung konstatiert durch eine Verzögerung in der Steigerung des in den umzusetzenden Stoff gestellten Thermometers. Der idealste Fall wird vorliegen, wenn wir das Thermometer an einem gewissen Punkte eine Zeitlang stillstehen sehen.

Dies wäre ganz leicht und ohne weiteres zu erhalten, wenn die Umwandlung von festem β in festes α, ebenso wie die Umwandlung von fest in flüssig, keinerlei Verzögerung erführe, sondern ausschliesslich bei der Übergangstemperatur stattfände. Diese Verzögerung ist jedoch immer mehr oder weniger da, wenn sie öfters auch viel geringer ist, als die bei absteigender Temperatur. Von der Umwandlungstemperatur her steigert sich die Schnelligkeit der Umwandlung sehr stark mit der Temperatur. Es wird also von der Schnelligkeit in der Wärmezufuhr

---

einige Zeitlang mit ein wenig $AgNO_3$ bis auf 180° erhitzt und schliesslich noch einmal in vacuo destilliert.



abhängen, ob und bei welcher Temperatur man einen Stillstand bekommen wird. Dass dieser Stillstand möglich ist, erhellt aus folgenden Erwägungen:

Zum Konstantbleiben der Temperatur ist erforderlich, dass die Wärmezufuhr pro Minute der Wärme gleich sei, welche bei jener Temperatur pro Minute für die Umwandlung erfordert wird. Ist also die Umwandlungswärme der ganzen Masse q Kalorien, und ist bei jener Temperatur die Umwandlung pro Minute $x\,\%$, so sind $\frac{x}{100}\,q$ Kalorien benötigt und müssen also auch ebenso viele pro Minute zugeführt werden. Wenn bei einer gewissen Einrichtung des Bades etc. die Steigerung pro Minute dt^0 und die spezifische Wärme der ganzen Masse c ist, so werden zugeführt cdt Kalorien und muss also sein:

$$\frac{xq}{100} = cdt,$$

$$dt = \frac{q}{100c}\,x.$$

Vernachlässigt man die kleinen Variationen von q und c mit der Temperatur, so ist $\frac{q}{100c}$ konstant und $dt = Kx$.

Vorausgesetzt, dass zufolge uns unbekannter Umstände der Stoff das eine Mal übergeht bei $t_1{}^0$ und das andere Mal bei $t_2{}^0$, so kann jedesmal durch Regulierung der Wärmezufuhr ein Temperaturstillstand erhalten werden. Denn da t_2 grösser ist als t_1, wird x auch das zweite Mal grösser sein, man braucht also nur die Wärme schneller zuzuführen, um dennoch $dt = Kx$ zu machen.

Für den Stillstand des Thermometers kommt also alles an auf die geschickte Wahl von dt, welche sowohl vom äusseren Bade abhängen wird, als von der Leichtigkeit, womit die Wärme von hier aus dem Stoffe zugeführt wird. Zeigt es sich also, dass ungeachtet der Umwandlung die Temperatur sich fortwährend steigert, so ist die Wärmezufuhr zu stark. Wenn man letztere vermindert, kann man Stillstand des Thermometers erhalten.

Weil dies nun noch bei verschiedenen Temperaturen stattfinden kann, wird die Übergangstemperatur am nächsten ermittelt werden, wenn man sie bestimmt bei einer minimalen Wärmezufuhr. Es versteht sich, dass eine scharfe annähernde Bestimmung jener Temperatur nur dann möglich wird, wenn bei jener Temperatur die Schnelligkeit der Umwandlung noch nicht zu klein ist.



Definitive Versuche.

Aus vorstehenden Betrachtungen geht hervor, dass bei den vorläufigen Versuchen die Wärmezufuhr zu rasch war. Darum habe ich zuerst an die Stelle der siedenden Flüssigkeit ein Ölbad konstanter Temperatur genommen, weil dieses je nach Umständen zu regulieren ist, und ferner das Röhrchen mit dem Stoff in ein weiteres Rohr gesetzt, und dann erst in den Apparat, das auch für die Bestimmungen der Schmelzlinie gebraucht ist. Wie sich aus den Ziffern zeigen wird, ist nun nicht nur bei dem reinen Stoffe, sondern sogar bei den Mischkrystallen ein Konstantbleiben der Temperatur beobachtet.

I. $AgNO_3$ mit Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 165°			II. $AgNO_3$, ohne Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 168.5°			III. $AgNO_3$, ohne Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 165°		
Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°	Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°	Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°
	M. S.	Sek.		M. S.	Sek.		M. S.	Sek.
148	0 0		150	0 0		150	0 0	
150	0 31	15·5	152	0 27	13·5	153	0 51	17
152	1 6	17·5	153	0 43	16	157	2 31	25
154	1 50	22	155	1 16	16·5	159	3 31	30
156	2 38	24	157	1 57	20·5	159·8	4 6	43·5
158	3 37	29·5	159	2 40	21·5	160	4 20	70
159·4	4 30	38	159·8	3 10	37·5	160·2	7 20	900
159·8	5 5	87	160	3 30	100	160·4	7 45	125
160	8 0	875	160·2	5 5	475	160·6	8 27	210
161	10 0	120	161	5 57	65	160·8	9 57	150
162	11 0	60	162	6 28	31	161	10 10	65
Umwandlungstemperatur 159·8°			Umwandlungstemperatur 160°			Umwandlungstemperatur 160°		

Versuche 1 und 3 zeigen, dass die Anwesenheit von Paraffinöl nicht wesentlich beiträgt zur Vermittelung des Wärmeaustausches mit dem Thermometer.

Versuch 2 zeigt, verglichen mit den beiden anderen, wie eine Verkleinerung der Temperaturdifferenz zwischen Bad und Umwandlungstemperatur dazu beiträgt, letztere ausgeprägter zur Beobachtung gelangen zu lassen.

Die gelungenen Versuche mit Mischkrystallen finden sich auf folgender Seite; Versuche mit einer Mischung mit 5% $NaNO_3$ gaben noch eine Andeutung für eine Umwandlung bei etwa 137°; doch konnte diese thermisch nicht festgestellt werden.

IV. Erstarrtes Gemisch mit 1.07 % $NaNO_3$, mit Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 161°

Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°
	M. S.	Sek.
143	0 0	
146	0 47	16
149	1 47	20
151	2 38	25
152	3 7	29
153	3 36	29
154	4 10	34
154·2	6 35	725
155	7 35	75

Umwandlungstemperatur 154·2°.

V. Erstarrtes Gemisch von 2.45 % $NaNO_3$, mit Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 156 5°

Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°
	M. S.	Sek.
144	0 0	
145	0 20	20
146	0 46	26
147	1 15	29
148	2 2	47
149	3 40	98
150	4 55	75
151	5 55	60
152	6 50	55

Umwandlungstemperatur 148—149°

Übersicht.

Mol. % $NaNO_3$	Umwandlung bei steigender Temperatur
0	159·8°
1·07	154·2°
2·45	148—149°

C. Bestimmungen nach der dilatometrischen Methode.

Aus seinen Löslichkeitsbestimmungen findet Retgers[1]) bei gewöhnlicher Temperatur als *S. G.* für rhombisches $AgNO_3$ 4,25 und für die bei jener Temperatur labile hexagonale Modifikation 4,19. Man darf wohl voraussetzen, dass dieser Unterschied bei 160° nicht so viel geändert sein wird, dass darum bei der Umwandlungstemperatur sowohl bei reinem $AgNO_3$ wie bei seinen Mischkrystallen eine Ausdehnung sich ergeben würde.

Wie bei der Besprechung der thermischen Methode mitgeteilt ist, greifen die meisten Flüssigkeiten, die hier in Anwendung kommen können, wenn sie das $AgNO_3$ nicht oder in geringem Masse auflösen und oberhalb 160° kochen, das Silbernitrat in hohem Masse an. Auch Paraffinöl war nicht anzuwenden, da es gegen 120° eine Zersetzung erleidet. Ich musste mich also nach einer anderen Flüssigkeit umsehen. Unter vielen anderen schien Xylol eine der geeignetsten zu sein. Zwar liegt der Siedepunkt von Xylol unter 160°, aber ich beabsichtigte, das Dilatometer zuzuschmelzen. Doch auch hier trat Zersetzung bei 120° ein mit Gasentwickelung. Da ich an Nitrierung dachte, versuchte ich es mit Nitrobenzol, aber auch hier trat Zersetzung ein mit Gasentwickelung.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 604 (1889).

So blieb nichts anderes übrig, als ein Luftdilatometer zu gebrauchen, das, so viel ich weiss, bis jetzt für Bestimmung von Umwandlungen nicht angewandt worden ist. Obgleich wegen der grossen Ausdehnung der Luft eine solche Form des Dilatometers sich weniger eignet, um Umwandlungspunkte zu suchen, deren Lage ganz unbekannt ist, kann er doch, wie es sich zeigt, mit grosser Genauigkeit ihre Lage anzeigen, wenn diese ungefähr bekannt ist.

Das Reservoir wurde so weit wie möglich mit Stoff gefüllt, um die Quantität der eingeschlossenen Luft so gering wie möglich zu machen und eine möglichst grosse Ausdehnung des Stoffes zu bekommen. Es ist von höchster Wichtigkeit, den Stoff aufs sorgfältigste zu trocknen, damit die Spannung des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen keine Störung bewirke. Das Kapillarrohr hatte eine Länge von 150 cm und war gleich über dem Bade horizontal umgebogen. Ich erhitzte das Dilatometer eine Zeitlang auf 170°, führte dann mit einer sehr engen Kapillare ein Quecksilbersäulchen in die Kapillare des Dilatometers und liess dann abkühlen bis 120° und dabei einige Stunden verbleiben, um sicher zu sein, dass die Umwandlung in die rhombische Modifikation stattgefunden hatte. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Quecksilber durch Saugen mit einer Luftpumpe beseitigt.

I. Erstarrtes Gemisch mit 4·15% Mol. $NaNO_3$ fein gepulvert.

Zeit	Temperatur des Bades	Anweisung der Hg-Kolumne
	130°	96·3 cm
11 Uhr 30 Min.	130·4	99·9
12 „ 30 „	138	105·1
1 „ 30 „	138·4	105·65
2 „ 30 „	139	106·2
3 „ 30 „	140	108·1
4 „ 30 „	141·5	109·9
5 „ 30 „	144	112·8
8 „ 30 „	150	119·6

Macht man eine graphische Darstellung des Verhältnisses zwischen Volumen und Temperatur, so zeigt es sich, dass zwischen 139° und 140° eine besonders grosse Ausdehnung stattfindet. Die lange Zeit, verwendet um dieses Gebiet zurückzulegen, macht es sehr wahrscheinlich, dass die Krystalle von 4·15% kein grösseres Temperatur-Intervall als 1° bedürfen, um sich ganz umzuwandeln.

II. Erstarrtes Gemisch von 6% Mol. $NaNO_3$, fein gepulvert.

Zeit	Temperatur des Bades	Anweisung der Hg-Kolumne
	130°	92·1 mm
11 Uhr 30 Min.	133·4	100·5

Zeit	Temperatur des Bades	Anweisung der *Hg*-Kolumne
12 Uhr 30 Min.	138°	110·0 mm
1 „ 30 „	138·4	112·8
2 „ 30 „	139	114·3
3 „ 30 „	140	116·5
4 „ 30 „	141·5	120·1
5 „ 30 „	144	125·0
8 „ 30 „	151	138·2

Aus der graphischen Darstellung sieht man, dass die Umwandlung sehr scharf bei 138° vor sich geht. Dasselbe wurde auch noch gefunden bei Mischungen mit 5 und 9°/₀ und, wenn auch schwach, noch bei 20°/₀ Mol.

Fassen wir die Resultate der Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen nach der thermischen und der dilatometrischen Methode zusammen, so bekommen wir folgende Tabelle:

Umwandlungstemperaturen:

Punkte in Fig. 2	Mol.-°/₀ $NaNO_3$	Umwandlungstemperaturen
22 *F*	0	159·8°
23	1·07	154·2
24	2·45	148—149
25	4·15	139—140
H	4·50	138
26	5·0	138
27	9·0	138
28	20·0	138

Die Punkte 22 bis 25 geben vereinigt die fast gerade Linie *FH*. Die Punkte 26 bis 28 liegen auf der horizontalen Linie *HG*. Die Konzentration des Schnittpunktes beider, *H*, ist aus der Figur bestimmt auf 4·5°/₀ $NaNO_3$.

Das ganz geringe Temperaturintervall der Umwandlung in Versuchen 24 und 25 deutet darauf, dass die Linie *FI*, welche die Zusammensetzung der rhombischen Mischkrystalle angeben soll, die aus den rhomboëdrischen entstehen bei absteigender Temperatur, ganz wenig von *FH* verschieden ist.

Daher sind die beiden Umwandlungskurven *FH* und *FI* der rhomboëdrischen Mischkrystalle α in die rhombischen β bekannt. Dass die Erniedrigung des Umwandlungspunkts nicht weiter geht als 138°, beweist, dass 4·5°/₀ die grösste Konzentration ist, welche bei homogenen rhomboëdrischen Mischkrystallen auftreten kann. Alle höheren Gehalte müssen daher Konglomerate sein aus α-Krystallen mit 4·5°/₀ und α'-Krystallen mit höherem Gehalte an $NaNO_3$, in welchen die Umwandlung der α-Krystalle stets bei 138° statt findet.

Deshalb muss auch die Kurve, welche die Grenze der homogenen α-Mischkrystalle angiebt, und welche in D anfing (bei 26% Mol. $NaNO_3$), in H enden. Weil keine anderen Punkte dieser Kurve bekannt geworden sind, habe ich sie als eine gerade Linie gezeichnet.

Andererseits muss die Grenzkurve der homogenen α'-Krystalle von E aus zu einem Punkte G verlaufen, der bei 138° gelegen ist.

Ich habe die Lage dieses Punktes dilatometrisch nicht feststellen können. Theoretisch sollte es die Konzentration sein, bei welcher gerade die Umwandlung bei 138° verschwand, weil keine α-Krystalle mehr darin vorkamen. Praktisch hat sich nur bei 20% $NaNO_3$ noch eine Spur der Umwandlung kennbar gemacht. Aus der Grenze der α'-Krystalle bei niedrigeren Temperaturen nach der Löslichkeitsmethode lässt sich aber ableiten, dass der Punkt G wahrscheinlich viel weiter nach rechts liegt als 20%. Der genaue Wert ist aber leider unbekannt und könnte nur durch Lösungsversuche bei 138° bestimmt werden. In der Figur ist er verzeichnet bei $\pm$ 50%, was nur eine sehr rohe Schätzung ist.

Unterhalb 138° haben wir daher anfänglich zwischen 0 und 4·5% rhombische Mischkrystalle, zwischen 4·5 und $\pm$ 50% Konglomerate rhombischer und rhomboëdrischer, oberhalb $\pm$ 50% homogene rhomboëdrische Mischkrystalle. Der Wert 4·5% ist vielleicht ein wenig zu verringern, weil jetzt der Punkt I in Fig. 2 die Grenze angiebt.

Die Grenzen I und G werden sich bei absteigender Temperatur weiter ändern, wodurch wir die Kurven IL und GK bekommen, welche ungestört fortlaufen, weil weder an der Ag-, noch an der Na-Seite eine Umwandlung in den Krystallen β oder α' eintritt.

Nur die Mischungsgrenzen in diesen beiden Arten ändern sich mit der Temperatur, und diese sind am leichtesten durch Löslichkeitsversuche festzustellen.

D. Löslichkeitsbestimmungen.

Während man durch die drei vorhergehenden Methoden die verschiedenen Temperaturen findet, bei welchen ein Mischkrystall oder einer der Mischkrystalle aus einem Komplex sich umwandelt in Mischkrystalle anderer Modifikation, so können die Löslichkeitsbestimmungen dazu dienen uns zu belehren, welche zwei Mischkrystalle bei gleicher Temperatur neben einander bestehen können, und welche ihre Zusammensetzung ist. Sie können dies nur thun unter der Bedingung, dass das angewandte Lösungsmittel nicht in die Zusammensetzung der Mischkrystalle eintritt. Geben uns also die ersten drei Methoden in Fig. 2

Punkte in einer vertikalen Linie, werden wir hier immer bei jeder Temperatur zwei in einer horizontalen Linie liegende Punkte finden. Retgers[1]) hat schon Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur gemacht. Die genaue Temperatur wird nicht angegeben. Er lenkt auch die Aufmerksamkeit darauf, dass die Konzentration der Lösung verschieden ist von der der Krystalle. Er fand, dass aus gesättigten Lösungen verschiedener Konzentrationen an $NaNO_3$ und $AgNO_3$ sich Krystalle zweier Krystallformen absetzen. Aus Na-reichen Lösungen setzen sich Rhomboëder ab. Das sind Mischkrystalle des stabilen hexagonalen $NaNO_3$ mit dem labilen hexagonalen $AgNO_3$ in verschiedenen Verhältnissen. Aus den sehr silberreichen Lösungen setzen sich flache Täfelchen rhombischer Gestalt ab. Diese sind Mischkrystalle des stabilen rhombischen $AgNO_3$ mit dem labilen rhombischen $NaNO_3$. Darum ist es noch nicht notwendig, dass $NaNO_3$ für sich in rhombischer Form bestehen kann, wie ich mit dilatometrischen Versuchen auch nicht habe finden können. Aus den mittleren Lösungen setzen sich beide Krystalltypen ab, und zwar ist hier die Zusammensetzung der rhombischen Krystalle 99·2% $AgNO_3$ und 0·8% $NaNO_3$; die der hexagonalen 52·5% $AgNO_3$ und 47·5% $NaNO_3$ (alles in Gewichtsprozenten ausgedrückt).

Zwischen 0·8 und 47·5% $NaNO_3$ sind also bei gewöhnlicher Temperatur keine Mischkrystalle möglich.

Ich will hier eine Ungenauigkeit von Retgers erwähnen. Die rhomboëdrischen Mischkrystalle sind klar, wenn sie sich im Dunkeln gebildet haben, aber werden im Sonnenlicht milchweiss und trübe. Retgers will dieses dem Übergang des labilen hexagonalen $AgNO_3$ in die stabile rhombische Modifikation zuschreiben. Ein solcher Übergang existiert aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Auch stellte es sich mir heraus, dass dieselbe Erscheinung sich auch zeigt bei den Krystallen von $AgNO_3$.

Um Retgers' Versuche zu vervollständigen, habe ich bei 25 und 50° Löslichkeitsbestimmungen gemacht. Der Hauptzweck war darauf gerichtet, die zwei koëxistierenden Grenzmischkrystalle zu erhalten. Es ist daher nötig, eine Lösung zu bekommen, aus der beide zusammen auskrystallisieren. Der kürzeste Weg dazu ist, dass man allmählich die Löslichkeitslinie feststellt und dadurch den Punkt, wo diese einen Knick zeigt. Erst dann kann man mit gutem Erfolge die Grenzkry-

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 599 (1889).

stalle bereiten. Wasser ist in unserem Falle weniger empfehlenswert als Lösungsmittel, weil $AgNO_3$ und $NaNO_3$ sich so stark lösen.

In Alkohol ist die Löslichkeit geringer. In ungefähr 90% Alkohol fand ich bei 25° auf 100 g Lösung 6·164 g $AgNO_3$ und 0·709 g $NaNO_3$. Da ich letztere Zahl zu klein fand, nahm ich Alkohol von 0·945 spez. Gew. (bei 20°), worin sich bei 25° (jedesmal auf 100 g Lösung) 47·323 g $AgNO_3$ lösen, und 26·770 g $NaNO_3$.

Bei 50° würde indessen dieser Alkohol wieder zu viel gelöst haben, weshalb dazu Alkohol von 0·859 spez. Gew. (bei 17°) gewählt wurde, worin sich auf 100 g Lösung 29·78 g $AgNO_3$, und 8·54 g $NaNO_3$ ergeben.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in bekannter Weise ausgeführt. Die Lösung wurde bei etwas erhöhter Temperatur bereitet, und die Konzentration durch Probieren so gewählt, dass sich bei 25° oder 50° nur wenig Krystalle absetzten, welche nachher einige Tage mit der Lösung bei konstanter Temperatur geschüttelt wurden. Die Analyse der Flüssigkeit geschah durch Wägung einer abpipettierten Quantität, Trocknung bei 100°, und Bestimmung des Ag-Gehalts durch Titrieren mit $KCNS$. Dann wurde die über den Krystallen stehende Flüssigkeit möglichst wegpipettiert, die Krystalle schnell auf ein Saugefilter gebracht, das bei dem Versuche bei 50° mit einem Wasserbade von $\pm$ 55° umgeben war, und ein wenig abgespült mit demselben Alkohol von derselben Temperatur. Nachdem sie zwischen Filtrierpapier abgetrocknet waren, wurden die Krystalle bei 100° getrocknet und analysiert.

Also sind die Zahlen folgender zwei Tabellen erhalten.

Weil das Lösungsmittel selbst immer eine Mischung war, sind die Resultate in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

Löslichkeitsbestimmungen bei 25°.

Punkte in Fig. 3	In der Lösung auf 100 g		% $NaNO_3$ im gelösten Salzgemisch	Punkte in Fig. 3	Zusammensetzung der Mischkrystalle	
	$AgNO_3$	$NaNO_3$			Gew. % $AgNO_3$	Gew. % $NaNO_3$
C	47·323	0	0	*A*	100	0
2	44·01	8·78	16·6	II	99·1	0·9
3	36·78	20·42	35·7	III	42·9	57·1
4	29·97	23·2	43·7	IV	33·6	66·4
5	24·56	24·82	50·3	V	27·6	72·4
6	8·02	26·41	76·7	VI	9·9	90·1
D	0	26·77	100	*B*	0	100

Löslichkeitsbestimmungen bei 50°.

Punkte in Fig. 4	In der Lösung auf 100 g		% $NaNO_3$ im gelösten Salzgemisch	Punkte in Fig. 4	Zusammensetzung der Mischkrystalle	
	$AgNO_3$	$NaNO_3$			Gew. % $AgNO_3$	Gew. % $NaNO_3$
C	29·78	0	0	*A*	100	0
2	27·9	2·5	8·3	II	99·5	0·5
3	26·4	4·2	13·7	III	99·3	0·7
4	23·0	6·3	21·5	IV	42·9	57·1
5	18·3	7·1	28·0	V	31	69
6	9·5	8·3	46·6	VI	17·5	82·5
D	0	8·54	100	*B*	0	100

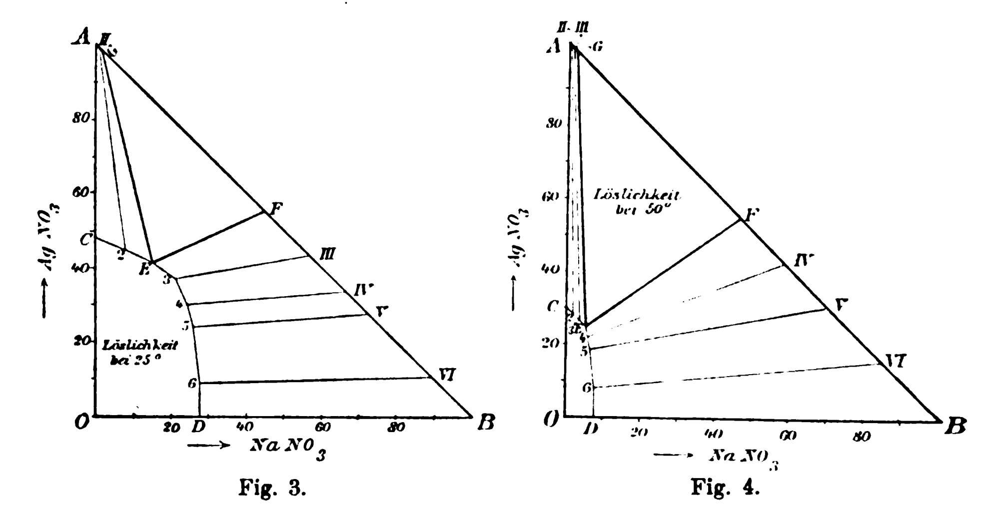


Fig. 3. Fig. 4.

In graphischer Darstellung erhalten wir in Fig. 3 die Linien *C* 2 und *D* 6543, und in Fig. 4 *C* 23 und *D* 654. Jeder Punkt der ersten Linie stellt eine gesättigte Lösung im Gleichgewicht mit Mischkrystallen des *Ag*-Typus dar, deren Zusammensetzung durch denjenigen Punkt auf der Hypothenuse *AB* angegeben wird. der mit dem Punkt der Lösungskurve durch eine Knotenlinie verbunden ist.

Die zweite Linie stellt eine gesättigte Lösung im Gleichgewicht mit Mischkrystallen des *Na*-Typus dar, welche ebenso auf der Hypothenuse angegeben sind. Um nun die Flüssigkeit zu finden, welche mit den Grenzkrystallen beider Typen im Gleichgewicht ist, habe ich durch Verlängerung der Linien *C* 2 und *D* 6543 (und in Fig. 4 *C* 23 — *D* 654) ungefähr den Punkt *E* konstruiert; die Punkte *G* und *F* der Grenzkrystalle waren ungefähr bekannt aus Retgers' Untersuchungen bei 15°. Das Dreieck

EGF ist also ungefähr bekannt. Stellt man nun bei erhöhter Temperatur eine Lösung dar, deren Zusammensetzung durch einen Punkt in diesem Dreieck angegeben wird, so krystallisieren bei Abkühlung beide Typen von Krystallen, und welchen Punkt man auch nehmen möge, die Endflüssigkeit ist immer *E*. Der Punkt *E* wird also dadurch gefunden, dass man einige Flüssigkeiten bereitet, die im Dreieck liegen, und die Endflüssigkeiten analysiert. Diese müssen dieselben sein, trotz die Quantitäten der Grenzkrystalle sehr auseinander laufen. Ich habe denn auch, sowohl bei 25° wie bei 50° drei Flüssigkeiten erhalten, welche alle dieselbe Zusammensetzung für die Flüssigkeit *E* gaben. Um nun die Zusammensetzung der koëxistierenden Mischkrystalle *F* und *G* kennen zu lernen, habe ich zuerst versucht, die zweierlei Krystalle, die sich in Flüssigkeiten *E* gebildet hatten, zu trennen. Retgers hat dazu Jodmethylen angewandt, das ein spez. Gew. besitzt, zwischen denen der zwei Typen liegend. Hierbei fand ich Schwierigkeiten. Die feingeriebenen Krystalle wurden in Jodmethylen gelegt, aber bei wiederholter Analyse blieben in den oberen Krystallen schwerere Stückchen mitgeschleppt.

Reibt man die Krystalle nicht fein, so ist die Gefahr hierfür noch grösser, weil die beiden Krystalltypen fast immer teilweise verwachsen sind. Ich habe es dann anders gemacht. Ich habe zwei Lösungen innerhalb des Dreiecks dargestellt, die eine sehr nahe an der Linie *GE*, die andere an der Linie *FE* liegend. Dann liess ich diese Flüssigkeiten bei 25° oder 50° auskrystallisieren ohne Schütteln, um von beiden Krystalltypen grosse Krystalle zu erhalten. Diese wurden dann, nachdem die Flüssigkeit abgesogen und abgespült war, unter dem Mikroskop getrennt. Die rhombischen Täfelchen waren deutlich von den Kuben zu unterscheiden und obendrein im polarisiertem Lichte leicht zu erkennen. Die besten Krystalle wurden ausgelesen; die eine Quantität lieferte das Material zur Bestimmung des Punktes *G*, die andere zu der des Punktes *F*.

So wurden folgende Resultate erhalten:

Bei 25°.

Punkte	Lösung *E* enthält in 100 g		% $NaNO_3$ im gelösten Salzgemisch	Punkte	Mischkrystalle in Gew. %	
	$AgNO_3$	$NaNO_3$			$AgNO_3$	$NaNO_3$
E	40·58	15·30	27·4	*F*	53·5	46·5
				G	99·02	0·98

Bei 50°.

Punkte	Lösung *E* enthält in 100 g		% $NaNO_3$ im gelösten Salzgemisch	Punkte	Mischkrystalle in Gew. %	
	$AgNO_3$	$NaNO_3$			$AgNO_3$	$NaNO_3$
E	25·15	5·81	18·8	*F*	55·1	44·9
				G	98·88	1·12

Die Figg. 3 und 4 stimmen darin überein, dass in den Mischkrystallen des Na-Typus das Verhältnis $\frac{Na}{Ag + Na}$ grösser ist als in der Flüssigkeit, mit welcher sie koëxistieren, während bei den Mischkrystallen des Ag-Typus dieses Verhältnis kleiner ist als in der Lösung. Deshalb liegt auch in der Lösung E, die mit Krystallen beider Typen koëxistiert, dieses Verhältnis zwischen jenen Verhältnissen in den Krystallen. In den Figg. 3 und 4 heisst dies, dass OE zwischen OF und OG liegt.

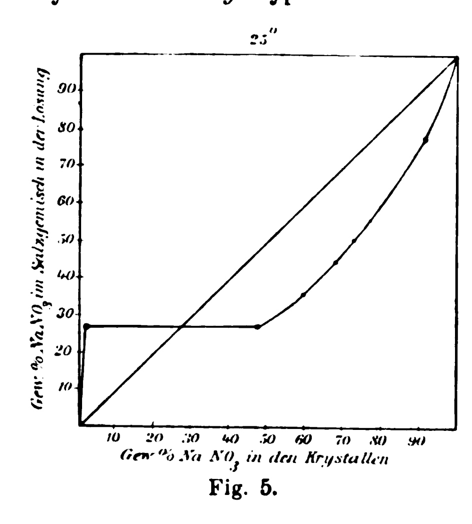


Fig. 5.

Dies wird noch deutlicher, wenn wir das Verhältnis $\frac{Na}{Ag + Na}$ in den Krystallen und in der Lösung in ihrem Zusammenhang darstellen durch Fig. 5. Welche Konsequenzen daraus zu ziehen sind für die Verdampfung der Lösungen, hat Prof. Roozeboom bereits vor Jahren abgeleitet[1]).

Vergleichen wir jetzt die Werte für die Grenzmischkrystalle bei 25° und 50° mit einander und mit den von Retgers bei etwa 15° erhaltenen. In Molekularprozenten ausgerechnet, erhalten wir folgende Tabelle:

Zusammensetzung der Grenzmischkrystalle.

	Mol.-% $NaNO_3$	
Temperatur	Rhombische Krystalle	Rhomboëdrische Krystalle
15°	1·6	64·4
25°	1·8	63·5
50°	2·2	62·0

Die ersten Werte gehören also zur Kurve IL, die der letzten Reihe zur Kurve GK (Punkte 30—35). Da der Punkt I bei etwa 4·5 % liegt, ist die ganze Grenzkurve IL der rhombischen Krystalle genügend bekannt. Die mögliche Beimischung des $NaNO_3$ nimmt in den Krystallen des Ag-Typus regelmässig ab bei fallender Temperatur.

Die Punkte bei 15° bis 50° bestimmen aber nur einen kleinen Teil der Grenzkurve GK der rhomboëdrischen Krystalle. Hier nimmt

[1]) Diese Zeitschr. 8, 525 ff. (1891).

der Silbergehalt bei fallender Temperatur ab. Im allgemeinen nimmt also die gegenseitige Mischbarkeit des rhombischen $AgNO_3$ und des rhomboëdrischen $NaNO_3$ bei fallender Temperatur ab, und die Lücke in deren isodimorphen Mischungsreihe wird immer grösser.

Der Endpunkt G liegt zu weit von 50° entfernt, um durch Verlängerung der Kurve oberhalb dieser Temperatur die Lage des Punktes G genau bestimmen zu können. Die Schätzung von 50% Mol. $NaNO_3$ für die Konzentration in diesem Punkte ist also nur sehr roh, da auch kein Punkt der Kurve EG ausserhalb E bekannt ist.

Jedenfalls ist als Hauptresultat der Untersuchung zu verzeichnen, dass auch beim System $AgNO_3 + NaNO_3$ die Aufeinanderfolge der Erscheinungen bei den verschiedenen Mischungen und bei verschiedenen Temperaturen völlig klar gelegt ist, und dass wir, was die Umwandlung der Mischkrystalle betrifft, hierin das erste Beispiel haben des Typus IIIa von Prof. Roozeboom.

Das System $KNO_3 + NaNO_3$ wird im grossen und ganzen dieselben Verhältnisse aufweisen; nur sind dort die Existenzgrenzen der homogenen Mischungen viel eingeschränkter.

§ 3. Anwendung der Gesetze der verdünnten Lösungen.

Schliesslich erhebt sich die Frage, inwiefern die erhaltenen Resultate sowohl für Schmelz-, als für Umwandlungserscheinungen Gelegenheit bieten, die Gesetze der verdünnten Lösungen anzuwenden. Diese Anwendung würde dann geschehen können auf den Anfang der Kurven AC und AD, BC und BE in Fig. 1 und 2 und FI und FH in Fig. 2.

Die in dieser Abhandlung erwähnten Versuche sind indessen zu diesem Zweck wenig geeignet. Um eine genaue Kenntnis der Anfangsrichtung obengenannter Kurven handelte es sich für mich nicht an erster Stelle; dies würde ein besonderes Studium erfordern. Ich kann also meine Resultate nicht benutzen als Bestätigung der obengenannten Gesetze, aber will umgekehrt, von diesen Gesetzen ausgehend, etliche Bemerkungen machen.

Am geeignetsten dazu ist die von Rothmund[1]) abgeleitete Formel für die Änderung des Umwandlungspunktes eines Stoffes durch die Gegenwart eines zweiten, wenn dieser in beiden Zuständen löslich ist:

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q}(C_1 - C_2).$$

[1]) Diese Zeitschr. 24, 710; siehe auch die Anwendung durch Reinders auf $HgJ_2 + HgBr_2$: Diese Zeitschr. 32, 532 (1900)

1. Nun es von mir nachgewiesen ist, dass KNO_3 und $NaNO_3$ Mischkrystalle bilden, ist es klar, dass Carveth[1]) mit Unrecht die Formel $dt = \frac{0.02\,T^2}{Q}$ anwendet, um zu sehen, ob diese Salze gegenseitig ihren Schmelzpunkt, den Lösungsgesetzen gemäss, erniedrigen. Seine Folgerungen, dass das Molekulargewicht des KNO_3 in geschmolzenem $NaNO_3$ und umgekehrt, geringer sei als in anderen Lösungsmitteln, ist ebenso hinfällig geworden. Die Kenntnis der Gehalte der Mischkrystalle nahe an den Schmelzpunkten ist aber zu unsicher, um eine andere Berechnung anzustellen.

2. Was die Figur 2 betrifft, ist der $AgNO_3$-Gehalt in den Punkten 11 und 19 bereits viel zu gross, um darauf die Formel von Rothmund anzuwenden, wiewohl die Schmelzwärme des $NaNO_3$ bekannt ist, und im oberen Teil der Kurven bis zum Punkte B sind keine Punkte bestimmt; die genaue Lage ist zu wenig bekannt, um darauf eine Berechnung anzuwenden.

3. Die Anwendung der Formel auf die Kurven AC und AD Fig. 2 ist unmöglich, weil die Schmelzwärme des $AgNO_3$ nicht bekannt ist. Vielleicht ist aber die Bemerkung am Platz, dass hier $c_1 - c_2$ sowohl als $t_0 - t_1$ negativ sind.

4. Der Unterschied der Kurven FI und FH ist sehr gering; deshalb ist sogar für ziemlich grosse Werte von C_1 (Kurve FH) $C_1 - C_2$ noch sehr klein. Da jedoch die beiden Kurven sehr schnell absteigen, muss $t_0 - t_1$ sehr gross sein. Daraus ist zu schliessen, dass der Wert von Q — die Umwandlungswärme des Silbernitrats aus dem rhombischen in den rhomboëdrischen Zustand — sehr klein sein muss. Hiermit stimmt die Beobachtung, dass die thermische Methode sich wenig geeignet erwiesen hat für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen.

Übersicht der Resultate.

1. Aus den geschmolzenen Mischungen von KNO_3 und $NaNO_3$ setzen sich Mischkrystalle ab mit einer Lücke von etwa 24 % bis etwa 85 % Mol. KNO_3 bei 218°. Die Anwesenheit von Mischkrystallen wird an der Kaliumseite auch erwiesen durch die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur des KNO_3.

2. Die Erstarrung der geschmolzenen Mischungen von $AgNO_3$ und $NaNO_3$ verläuft nach Erstarrungstypus 4 von Bakhuis Roozeboom. Die Erstarrungskurve steigt vom Schmelzpunkt des $AgNO_3$

[1]) Journ. of Phys. Chemistry 2, 223.

(208·6°) bis zu demjenigen des $NaNO_3$ (308°). Sie zeigt aber einen Knick bei 217·5° und 19·5 % Mol. $NaNO_3$ und zerfällt dadurch in zwei Teile. Mit dem ersten korrespondieren Mischkrystalle des $AgNO_3$-Typus von 0—26 % Mol. $NaNO_3$; mit dem letzten Teile korrespondieren Mischkrystalle des $NaNO_3$-Typus von 38—100 % Mol. $NaNO_3$. Es besteht also eine Lücke von 26—38 % $NaNO_3$, wiewohl die zwei Reihen isomorph sind.

3. Die Grenzen dieser Lücke erweitern sich bei fallender Temperatur, so dass sie bei 138° die Werte 4·5 % und ± 50 % $NaNO_3$ erreicht haben.

4. Die rhomboëdrischen Mischkrystalle des $AgNO_3$-Typus erleiden eine Umwandlung in rhombische, welche beim Gehalt von 0—4·5 % Mol. $NaNO_3$ stattfindet von 159·8° bis 138°.

Diese Umwandlungstemperaturen sind mit einem Luftdilatometer am besten zu beobachten gewesen. Das Umwandlungsintervall eines Mischkrystalls von bestimmtem Gehalt ist sehr klein, woraus zu schliessen ist, dass die Grenzen der rhomboëdrischen und rhombischen Mischkrystalle sehr nahe aneinander liegen.

Der Umwandlungspunkt wird nicht weiter erniedrigt als bis 138° weil die Krystalle mit höherem Gehalt an $NaNO_3$ als 4·5 % Konglomerate der zwei rhomboëdrischen Typen sind.

5. In den Mischkrystallen des $NaNO_3$-Typus tritt unterhalb 138° keine plötzliche Umwandlung ein; auch ist kein Umwandlungspunkt beim $NaNO_3$ gefunden zwischen + 270° und — 50°. Dagegen werden bei Temperaturerniedrigung die Grenzen dieser rhomboëdrischen und rhombischen Mischkrystalle des Ag-Typus, welche bei derselben Temperatur koëxistieren können, stets weiter auseinander geschoben, wie dies durch Löslichkeitsbestimmungen festgestellt wurde. Die Lücke in der isodimorphen Reihe von Mischkrystallen ist dadurch bei 15° geworden: 1·6 — 64·4 % $NaNO_3$.

6. Die Umwandlungserscheinungen in ihrer Gesamtheit geben ein Beispiel des Umwandlungstypus IIIa von Prof. Bakhuis Roozeboom. Zum selben Typus gehört auch zweifellos das System $KNO_3 + NaNO_3$.

Amsterdam, 1. Januar 1900.



Erwiderung an Herrn Bakhuis Roozeboom.

Von

Rudolf Schenck.

In einer Anmerkung zu seiner Abhandlung: „Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen“ (Diese Zeitschrift **30**, 428), kritisiert Herr Bakhuis Roozeboom meine Versuche, die enantiotropen Modifikationen des *p*-Azoxyanisols durch Gefrierpunktserniedrigung in monotrope überzuführen[1]) in folgender Weise:

„Schenck sieht in seinen Versuchen ein erstes Beispiel der experimentellen Überführung der beiden Arten der physikalischen Isomerie, Enantiotropie und Monotropie ineinander. Ich erachte dies für eine irreführende Anschauung, da sie leicht die Aufmerksamkeit davon ableitet, dass es sich handelt um Änderungen, welche eine zweite Komponente in den Umwandlungen der ersten hervorbringt. Was er gefunden zu haben glaubt, war prinzipiell nicht neu, denn bereits Schwarz hat gezeigt, wie man aus Lösungen von NH_4NO_3 je nach der Konzentration die verschiedenen Modifikationen derselben bekommt. . . . .

Herr Schenck irrt sich auch, wenn er meint, dass eine Überführung der Isomeriearten in einander durch Druck nicht erhalten worden ist. Tammann (Wied. Ann. **68**, 655) hat dafür jüngst Beispiele beigebracht, die bestätigt haben, was ich darüber vorhergesagt hatte.“

Ich muss an der Anschauung festhalten, dass es sich bei meinen Versuchen um eine Überführung enantiotroper Modifikationen in monotrope handelt, jedenfalls um Versuche, welche die Beziehungen dieser beiden Arten der physikalischen Isomerie zu einander in sehr einfacher Weise zu demonstrieren gestatten. Gewiss handelt es sich um Änderungen, welche eine zweite Komponente in den Umwandlungen der ersten hervorbringt, davon die Aufmerksamkeit ablenken zu wollen, liegt mir durchaus fern. Wir definierten enantiotrope Modifikationen als physikalisch isomere Modifikationen, deren Umwandlungspunkt unterhalb der Schmelzpunkte, monotrope als solche, deren Umwandlungspunkt oberhalb der Schmelzpunkte liegt. Verschieben wir nun auf irgend eine Weise bei enantiotropen Modifikationen den Umwandlungs-

[1]) Diese Zeitschr. 29, 548 (1899).



punkt über die Schmelzpunkte oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Schmelzpunkte unter den Umwandlungspunkt, so führen wir damit eine Umwandlung enantiotroper in monotrope Modifikationen aus. Ob diese Verschiebung durch die Gegenwart einer geringen Menge fremder Substanzen — es handelte sich bei meinen Versuchen immer um Lösungen, welche man als verdünnte betrachten kann, die Zusätze überstiegen nicht 6 % — oder durch Drucke oder durch irgend eine beliebige andere äussere Einwirkung verursacht wird, ist meiner Ansicht nach völlig gleichgültig und also auch die Furcht, dass die von mir vertretene Auffassung zu Irrtümern Veranlassung geben könnte, ungerechtfertigt.

Herr Bakhuis Roozeboom führt, als Pendant zu meinen Versuchen, Versuche von Schwarz an, der je nach der Konzentration aus Lösungen von Ammoniumnitrat die verschiedenen Modifikationen dieses Körpers erhalten haben soll. Abgesehen davon, dass bei Schwarz — es kann sich nur um die bekannte Abhandlung: „Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper, gekrönte Preisschrift, Göttingen 1892, resp. 1894“ handeln — darüber nichts mitgeteilt ist, so darf man doch derartige Krystallabscheidungen aus der wässerigen Lösung nicht ohne weiteres den Schmelzpunktsphänomenen an die Seite stellen, denn man pflegt bei verdünnten Lösungen einen Unterschied zu machen zwischen der Ausscheidung des gelösten Körpers und der des Lösungsmittels, wenn auch eine Reihe von Analogien zwischen den beiden Erscheinungen bestehen.

Und nun der letzte Punkt. Herr Bakhuis Roozeboom macht mir einen Vorwurf daraus, dass ich die Tammannsche Arbeit (Wied. Anm. **68**, 655), in welcher die Versuche dieses Forschers über die Überführung der Isomeriearten ineinander durch Druck publiziert sind, unerwähnt lasse. Er scheint dabei gänzlich übersehen zu haben, dass meine Abhandlung um nahezu 14 Tage vor der Tammannschen veröffentlicht wurde, dass es mir also beim besten Willen nicht möglich gewesen ist, darüber zur Zeit der Niederschrift meiner Arbeit etwas zu wissen.

Marburg in H.

Potentialdifferenzen mit Mangansuperoxyd-elektroden[1]).

Von

O. F. Tower.

Vor einigen Jahren prüfte W. A. Smith[2]) bei Gelegenheit der Bearbeitung einer Methode zur Bestimmung der H-Dissociation von sauren Salzen organischer Säuren eine früher von mir[3]) angegebene Methode, welche auf der Anwendung von Mangansuperoxydelektroden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration beruht. Die Ergebnisse von Smith wichen in einigen Punkten von den meinigen ab. Um die Potentialdifferenzen mit diesen Elektroden eingehender zu studieren, habe ich neuerdings einige von meinen früheren Untersuchungen wiederholt und durch weitere Messungen, deren Ergebnisse hier mitgeteilt werden sollen, vervollständigt.

In Betreff der Dicke der Mangansuperoxydschicht, welche für den Gebrauch als Elektroden am geeignetsten ist, stimme ich vollkommen mit Smith überein. Eine Elektrode mit einer dünnen Schicht setzt sich schneller ins Gleichgewicht als eine solche mit einer dickeren Schicht. Ich bin zu besseren Resultaten gekommen, wenn ich an Stelle der Verwendung eines Stromes von $^1/_2$ Ampère während $1^1/_2$ Minuten[4]) einen schwachen Strom während längerer Zeit, etwa 0·1 Ampère während 5—6 Minuten, benutzte. Bei der schnellen Niederschlagung des Mangansuperoxyds werden Elektroden erzielt, deren Potentialdifferenzen häufig in sehr weiten Grenzen schwanken. Auf diesen Umstand führe ich einige der von Smith angegebenen Abweichungen zwischen seinen und den von mir beobachteten absoluten Werten der Potentiale zurück. Elektroden, welche wie oben erwähnt hergestellt sind, ergeben in gleichen Lösungen ganz konstante Potentialdifferenzen. Diese Übereinstimmung konnte leicht innerhalb eines Millivolts gehalten werden

---

1) Übersetzt von W. Böttger.
2) Diese Zeitschr. 21, 93 (1896).
3) Diese Zeitschr. 18, 35 (1895).
4) Diese Zeitschr. 21, 94 (1896).

dadurch, dass die Elektroden, wie in meiner früheren Abhandlung angegeben ist, in einer verdünnten Säurelösung in Berührung gehalten wurden.

Smith[1]) erörterte die Anwendung eines Mittelwertes für die Potentialdifferenz gegen $^1/_{20}$ norm. HNO_3 bei meinen Bestimmungen der Potentialdifferenzen von sauren Salzen. Es ist natürlich genauer, die Potentialdifferenz gegen jede Lösung (HNO_3 und saures Salz) mit derselben Elektrode zu bestimmen. Der durch Benutzung eines Mittelwertes begangene Fehler kann jedoch nicht gross sein, wenn die Potentialdifferenzen von verschiedenen Elektroden in der Salpetersäurelösung nicht grössere Unterschiede als $\pm$ 1 Millivolt aufweisen. Infolge eines Versehens bei der Zusammenstellung der Resultate meiner früheren Untersuchung habe ich an Stelle des Mittelwertes von $^1/_{20}$ norm. HNO_3 denjenigen für $^1/_{10}$ norm. HNO_3 benutzt. Diese Ergebnisse sind später richtig gestellt worden[2]) und stimmten dann mit denjenigen von Smith ziemlich gut überein. Alle Messungen mit sauren Salzen, über welche in dieser Abhandlung berichtet wird, sind durch aufeinanderfolgende Bestimmung der Potentialdifferenzen derselben Elektrode gegen $^1/_{20}$ norm. HNO_3 und gegen das saure Salz gewonnen worden.

Ehe jedoch die Beobachtungen der Potentialdifferenzen mit sauren Salzen angestellt wurden, wurde die in der früheren Abhandlung angegebene Formel[3]) durch Messung der Potentialdifferenzen mit Lösungen von Salpetersäure, welcher eine Lösung von Mangannitrat zugesetzt wurde, geprüft. Es wurde hierbei zuerst die Salpetersäure bei konstanter Konzentration des Mangannitrats verdünnt und darauf die Konzentration des letzteren vermindert unter Konstanthaltung der Konzentration der Salpetersäure. Daraus ergiebt sich der Einfluss der Konzentration, resp. der $H^{\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen auf die elektromotorische Kraft. Die Messungen wurden gegen eine Normal-Quecksilber-Kalomelelektrode ausgeführt und sind in der Kolumne P in Volts angegeben. Unter „beobachtet“ sind die Unterschiede zwischen aufeinanderfolgenden Werten von P in Millivolts aufgeführt. V giebt die Zahl der Liter an, in denen ein Mol gelöst war.

Diese und alle anderen Messungen wurden bei 20° $\pm$ 1 ausgeführt. Die Formel, auf welche oben Bezug genommen ist, hat für 20° und mit Zugrundelegung der jetzt für die Konstanten[4]) angenommenen Werte

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 94 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. **21**, 90 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 24 (1895): Formel (3).

[4]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, Seite 124.

Tabelle 1.

$^1/_{200}$ Mol $Mn(NO_3)_2$ konstant
Theoretischer Wert von π nach der Formel = 35.1

v HNO_3	P	π beob.
10	1·5413	29·8
20	1·5115	30·9
40	1·4806	29·5
80	1·4511	30·3
160	1·4208	31·0
320	1·3898	29·6
640	1·3602	31·7
1280	1·3285	

Tabelle 2.

$^1/_{20}$-norm. HNO_3 konstant
Theoretischer Wert von π nach der Formel = 8.8

v $Mn(NO_3)_2$	P	π beob.
10	1·5042	5·8
20	1·5100	7·5
40	1·5175	7·8
80	1·5253	7·4
160	1·5327	7·0
320	1·5397	7·5
640	1·5472	7·3
1280	1·5542	

die Gestalt:

$$\pi = 0{\cdot}02908 \log \frac{Cm \cdot C_{H'}^4}{Cm' \cdot C_H^4}. \tag{1}$$

Die unter „beobachtet" angegebenen Werte von π in Tabelle 1 sind im Mittel etwa viermal so gross als die entsprechenden in Tabelle 2, woraus hervorgeht, dass die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen einen viermal so grossen Einfluss auf die elektromotorische Kraft hat als die Konzentration der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen. Ausserdem ist zu erkennen, dass mit abnehmender Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen die elektromotorische Kraft abnimmt, während die Verminderung der Konzentration der Mn-Ionen den gegensätzlichen Einfluss hat. Diese Ergebnisse entsprechen in jeder Beziehung der Formel. Es muss zugegeben werden, dass die beobachteten Werte von π etwas kleiner als die berechneten sind; eine mögliche Erklärung hierfür soll jedoch bis auf später aufgeschoben werden.

Die folgenden Ergebnisse mit Schwefelsäure zeigen dieselben allgemeinen Thatsachen.

Tabelle 3.

$^1/_{200}$ Mol $MnSO_4$ konstant
Berechneter Wert von π = 35·1

v H_2SO_4	P	π beob.
10	1·5688	29·8
20	1·5370	29·7
40	1·5073	29·2
80	1·4781	31·5
160	1·4466	31·3
320	1·4153	31·8
640	1·3835	32·5
1280	1·3510	

Tabelle 4.

$^1/_{20}$ Mol H_2SO_4 konstant
Berechneter Wert von π = 8·8

v $MnSO_4$	P	π beob.
10	1·5115	6·2
20	1·5177	6·6
40	1·5243	6·5
80	1·5308	7·7
160	1·5385	6·2
320	1·5447	7·0
640	1·5517	7·6
1280	1·5593	

Zur Bestimmung der Wasserstoffdissociation in Säurelösungen wurde Formel (1) durch Einführung der Dissociationsfaktoren der angewendeten Säuren und durch Weglassung von Cm und Cm', welche gleich gemacht wurden[1]), abgeändert und auf die Form gebracht:

$$\pi = 0{\cdot}02908 \log \frac{m^4 C^4}{m'^4 . C'^4} .$$

Dabei ist eine von den Säuren $^1/_{20}$-norm. HNO_3, deren Dissociation bekannt ist. Die Gleichung kann dann nach $\log m'$ aufgelöst werden, was ergiebt:

$$\log m' = 8{\cdot}6785 - 10 - \frac{\pi}{0{\cdot}1163} - \log C' . \quad (3)$$

Zur Prüfung dieser Formel werden die Ergebnisse der Messungen mit Bernstein-, Glutar- und Korksäure angeführt.

Tabelle 5.

Säuren	Volt	π in Volts	100 m	100 m Ostwald	x
Bernsteinsäure	32	0·1670	5·59	4·50	3·75
	64	0·1801	8·63	6·32	3·68
	128	0·1943	13·03	8·80	3·62
	256	0·2085	19·67	12·24	3·58
	512	0·2281	28·33	16·75	3·58
Glutarsäure	32	0·1753	4·75	(3·89)	(3·78)
	64	0·1915	6·89	5·37	3·74
	128	0·2103	9·49	7·48	3·78
	256	0·2281	13·35	10·43	3·79
	512	0·2455	18·92	14·42	3·78
Korksäure	64	0·2242	3·60	4·00	4·10
	128	0·2395	5·33	5·55	4·03
	256	0·2570	7·52	7·78	4·02
	512	0·2733	10·91	10·96	4·00

π stellt den Unterschied zwischen der elektromotorischen Kraft der gegebenen Lösung und derjenigen mit $^1/_{20}$-norm. HNO_3 dar, wobei beide mit derselben Elektrode gegen eine Normal-Kalomelelektrode gemessen wurden. 100 m ist nach Formel (3) und „100 m Ostwald" nach Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald[2]) berechnet. Die in diesen beiden Kolumnen angegebenen Zahlen stimmen nicht sehr gut überein, ausgenommen im Falle der Korksäure.

Die Resultate mit Bernsteinsäure weichen nur wenig von denjenigen von Smith[3]) ab. Im Falle der Bernsteinsäure erreichte Smith eine

[1]) Diese Zeitschr. 18, 35 (1895); siehe auch Smith, 21, 98 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. 3, 282 (1889). [3]) Diese Zeitschr. 21, 96 (1896).



bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen unabhängigen Bestimmungen, welche, wie er angiebt, mit irgend einer anderen Säure[1]) nicht erreicht werden konnte.

Meine Resultate sind die Mittelwerte von vier Versuchsreihen. Die Übereinstimmung zwischen verschiedenen Messungen kann durch den Wert von $\pi = 0{\cdot}1670$ für $v = 32$ gezeigt werden. Die einzelnen Beobachtungen, welche diesen als Mittelwert ergeben haben, sind: 0·1615, 0·1693, 0·1697 und 0·1673.

Die Unterschiede zwischen den sogenannten „konstanten" und „inkonstanten"[2]) Säuren habe ich auch beobachtet[3]), aber nicht so eingehend untersucht wie Smith. Die Messungen, welche ich von solchen Säuren wie Essigsäure angegeben habe, waren durch Ablesung der Potentialdifferenz, welche beim Rühren für einen Augenblick konstant blieb, gewonnen worden. Die auf diese Weise erzielten Beobachtungen konnten nicht so gut unter einander übereinstimmen, noch konnten sie so zuverlässig sein, wie die mit den „konstanten" Säuren erhaltenen Resultate. Bei dieser Untersuchung habe ich die von Smith bei den Messungen der Potentialdifferenzen mit organischen Säuren angegebene Methode befolgt, nämlich das Umrühren wiederholt, bis beim Aufhören das Potential immer wieder zu demselben Wert ansteigt. Es wurden die nachstehenden Säuren gemessen: Ameisen-, Essig-, Wein-, Malon-, Äthylmalon-, Bernstein-, Glutar-, Kork-, Apfel-, Fumar-, Maleïn- und Citrakonsäure. Von allen diesen gehören nur Bernstein-, Glutar- und Korksäure zu der „inkonstanten" Klasse. Citrakon- und Fumarsäure können als an der Grenzlinie zwischen den beiden Klassen stehend angesehen werden, insofern als mit denselben mehr nahezu konstante Resultate erhalten werden können, als mit den zur „inkonstanten" Klasse gehörenden.

Ich führe diese Inkonstanz zum Teil auf die Thatsache zurück, dass alle diese Säuren etwas auf das Mangansuperoxyd der Elektroden einwirken. In jedem Falle fällt das Potential ununterbrochen beim Stehen. Wenn nun etwas Mangansuperoxyd gelöst ist, werden wahrscheinlich einige $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen gebildet. Wie bereits dargelegt worden ist, wird durch Vergrösserung der Konzentration der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen die elektromotorische Kraft verkleinert. Dies erklärt daher die Erscheinung ganz befriedigend. Es kann jedoch noch andere Ursachen für diese „Inkonstanz" geben. Ich kann Smith kaum Glauben schenken, wenn er angiebt[4]), dass Bern-

[1]) Dieselbe Seite, siehe Fussnote.

[2]) Diese Zeitschr. 21, 97 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. 18, 31 (1895).

[4]) Diese Zeitschr. 21, 98 (1896).

steinsäure konstante Werte gab, obwohl das Mangansuperoxyd der Elektrode durch dieselbe sichtbar gelöst wurde. Ich habe keine derartige Einwirkung von Bernsteinsäure beobachtet. Es ist mir unverständlich, wie Mangansuperoxyd sich lösen und die elektromotorische Kraft nicht beeinflussen soll. Die Potentialdifferenzen gegen die sauren Salze der oben genannten zweibasischen Säuren wurden auch gemessen, und zwar wurden sowohl die Natrium- wie die Ammoniumsalze dargestellt und untersucht. Sie geben im ganzen Resultate, welche so nahe übereinstimmen, dass kein bestimmter Unterschied in ihrem Verhalten beobachtet werden konnte. Das saure Tartrat, Malat und Malonat gehören zur „inkonstanten" Klasse. Nebenstehend sind die Ergebnisse mit den anderen angegeben.

Es ist zu beobachten, dass in einigen Fällen die nach der Formel berechneten 100 m-Werte erheblich abweichen von den nach der Inversionsmethode gewonnenen Werten, welche in fast allen Fällen höher ausfallen. Smith[1]) stellte einen ähnlichen Unterschied fest, welcher auch in dem Falle meiner früheren korrigierten Werte etwas mehr hervortrat[2]). Dies besagt, dass die ermittelten Werte mit den aus anderen Quellen berechneten besser übereinstimmen würden, wenn der Exponent 4 in der Formel kleiner wäre. Smith[3]) berechnete diesen Exponenten nach dem induktiven Verfahren, indem er x für 4 einsetzte, und gelangte dadurch zur Formel[4]):

$$x = \frac{\pi}{0.02908 \cdot \log mc - \log m'c'}. \qquad (4)$$

In der letzten Kolumne der Tabellen 5 und 6 sind die Werte von x angegeben, welche nach dieser Formel aus den Werten für 100 m in der vorhergehenden Kolumne berechnet worden sind.

x ist, wie auch in den Ergebnissen von Smith[4]), gewöhnlich kleiner als 4 und ist anscheinend eine Funktion des Säureradikals (Anions), da die Werte von x für die Säuren und ihre sauren Salze innerhalb der Grenze der Versuchsfehler übereinstimmen. Der grösste Unterschied besteht im Falle der Bernsteinsäure und ihres sauren Salzes. Die Zahlen von Smith stimmen für diese Stoffe besser überein. Der Unterschied würde jedoch grösser sein, wenn nach Smiths Zahlen der Wert von x für die sauren Salze mit Benutzung der neuesten Werte[5]) von 100 m

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 99 und 102 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **21**, 90—92 (1896).
[3]) Smith, l. c. Seite 99.
[4]) Smith, l. c. Tabelle 3, Seite 99.
[5]) Diese Zeitschr. **25**, 220 (1898).

Tabelle 6.

Saure Salze von	v	π in Volt	100 m	100 m [1] Inversion		x Aus Werten von	
				Smith (a)	Smith (b)	Smith (a)	Smith (b)
Bernsteinsäure	32	0·4025	0·053	0·038		3·84	
	64	0·4052	0·100	0·073	0·090	3·84	3·95
	128	0·4075	0·191	0·128	0·159	3·81	3·91
	256	0·4087	0·374	0·222	0·287	3·76	3·85
	512	0·4095	0·736				
				Trevor	Smith (b)	Trevor	Smith (b)
Glutarsäure	32	0·3914	0·066	0·04		3·76	
	64	0·3948	0·123	0·07		3·61	
	128	0·3972	0·234	0·13	0·143	3·63	3·76
	256	0·3985	0·457		0·267		3·74
	512	0·3999	0·889				
Korksäure	32	0·4132	0·043	0·03		3·83	
	64	0·4280	0·064	0·05		3·89	
	128	0·4313	0·119	0·10	0·111	3·92	3·97
	256	0·4340	0·226	0·20	0·215	3·94	3·98
	512	0·4363	0·433		0·419		3·98
Äthylmalonsäure	32	0·3590	0·125	0·07		3·70	
	64	0·3617	0·237	0·13		3·69	
	128	0·3657	0·438	0·21	0·31	3·66	3·82
	256	0·3691	0·817				
	512	0·3724	1·53				
Citraconsäure	32	0·3370	0·193	0·12		3·73	
	64	0·3433	0·340	0·21	0·182	3·73	3·66
	128	0·3486	0·614	0·33	0·306	3·67	3·63
	256	0·3550	1·08	0·59	0·491	3·68	3·60
	512	0·3620	1·89				
Äpfelsäure	32	0·3137	0·306	0·24		3·85	
	64	0·3204	0·536	0·39	0·342	3·81	3·73
	128	0·3282	0·918		0·550		3·71
	256	0·3370	1·54		0·918		3·71
Fumarsäure	32	0·2673	0·767	0·51		3·71	
	64	0·2724	1·39	0·85	0·932	3·67	3·72
	128	0·2771	2·52	1·46	1·52	3·64	3·66
	256	0·2823	4·56	2·56	2·74	3·62	3·66
	512	0·2876	8·20				

anstatt der in seiner Abhandlung über Superoxydelektroden [2]) angegebenen berechnet worden wäre.

Ich habe die H-Dissociation nach der korrigierten **Smith**schen

[1]) Diese Werte sind den folgenden Quellen entnommen: **Smith** (*a*), Diese Zeitschr. **21,** 102 (1889); **Smith** (*b*), Diese Zeitschr. **25,** 217 (1898); **Trevor,** Diese Zeitschr. **10,** 321 (1892).

[2]) Diese Zeitschr. **21,** 101 und 102 (1896), Tabelle 4.

Formel[1]) nicht berechnet, welche durch Substitution des für x erhaltenen Mittelwertes, nämlich 3·56, für den Exponent 4 in Formel (3) erhalten wurde. Dieser Mittelwert ist kleiner als irgend ein Wert, den ich erhalten habe. Das Mittel meiner Werte für x ist ungefähr 3·75, welches, in Formel (3) eingeführt, ergiebt:

$$\pi = 0{\cdot}02908 \frac{\log \cdot (m \cdot c)^{3{\cdot}75}}{\log (m'c')^{3{\cdot}75}}. \qquad (5)$$

Eine derartige Formel würde für die annähernde Bestimmung der H-Dissociation organischer Säuren oder ihrer Salze verwertbar sein. Bei Berücksichtigung der Verschiedenheit der x-Werte der verschiedenen Säuren muss ich jedoch in Übereinstimmung mit Smith[2]) sagen, dass die Methode der Bestimmung der Wasserstoffdissociation von Säuren mit Hilfe von Mangansuperoxydelektroden nicht genau ist.

Der bemerkenswerteste Unterschied zwischen den Werten für π in Tabelle 6 und den früher von mir mitgeteilten beruht auf der Thatsache, dass die elektromotorische Kraft mit steigender Verdünnung zunimmt. Meine früheren[3]) Werte von π blieben praktisch konstant oder nahmen mit zunehmender Verdünnung sehr wenig ab. Diese letzteren Ergebnisse sind viel eher mit der Theorie von Noyes[4]) in Übereinstimmung, welche verlangt, dass die absolute Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen des sauren Salzes einer hinreichend schwachen Säure von der Verdünnung unabhängig sei, oder dass die H-Dissociation proportional dem Volum zunehme. Man mag geneigt sein, Abweichungen von diesem Gesetze in der Richtung zu erwarten, dass, wie Trevor[5]) fand, die Werte unter den theoretischen liegen. Meine jetzigen Ergebnisse stehen vollkommen in Einklang mit dieser Theorie, wie dies auch für diejenigen von Smith[6]) der Fall war. Die Abweichungen meiner früheren Resultate von dieser Theorie kann ich nicht befriedigend erklären, da ich wiederholte Messungen mit grosser Sorgfalt ausführte, jedoch immer dasselbe Ergebnis erhielt. Bei Ausführung dieser Messungen habe ich gelegentlich eine Lösung erhalten, welche fast identische Werte mit meinen früheren gab. Dies war jedoch ganz ausnahmsweise, und ich war nicht in der Lage, darüber auf irgend eine Weise Aufklärung zu geben.

[1]) Smith, l. c. Seite 101. [2]) Smith, l. c. Seite 103.
[3]) Diese Zeitschr. **21**, 90—92 (1896).
[4]) Diese Zeitschr. **11**, 495 (1893).
[5]) Diese Zeitschr. **10**, 342 (1892).
[6]) Smith, l. c. Seite 103—104.

Messungen, welche mit saurem Natriumsulfat[1]) gemacht wurden, zeigen, dass dasselbe seltsamerweise zu den „inkonstanten" Säuren gehört. Die Werte des Potentials mit verschiedenen Lösungen schwankten in weiten Grenzen, so dass ich nicht im stande war, irgend zuverlässige Resultate zu erhalten.

Sorgfältige Messungen mit Lösungen der Alkalien[2]) zeigen, dass dieselben sich in ganz ähnlicher Weise wie die „inkonstanten" Säuren verhalten. Für $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ wurden Potentiale zwischen 0·090 und 0·130 Volt erhalten und Unterschiede zwischen den Potentialen zweier aufeinanderfolgender Lösungen (z. B. $V = 10$ bis $V = 20$), welche zwischen 5—18 Millivolt betragen. Dies ist wahrscheinlich auf die Schwierigkeit, die Lösungen vollständig mit Mangansuperoxyd zu sättigen, zurückzuführen. Verschiedene Methoden wurden versucht, um das zu erreichen, aber in keinem Falle mit genügendem Erfolg, so dass konstante Resultate erreicht worden wären.

Die hauptsächliche Ursache für Abweichungen zwischen den gemessenen und den nach der theoretischen Formel berechneten Potentialen sind, wie ich annehme, die bisher vernachlässigten Potentialdifferenzen an den Trennungsflächen der Lösungen. In Tabelle 1 ist, wie beobachtet werden kann, ein Unterschied von 4 oder 5 Millivolt zwischen den gemessenen Werten und dem berechneten Betrage, 35·1. Alle diese Messungen wurden gegen eine Normalelektrode gemacht, so dass aufeinanderfolgende Differenzen eine Kette des Typus $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — norm. KCl — $^1/_{20}$-norm. HNO_3 darstellen. Die berechnete elektromotorische Kraft einer solchen Kette ist 0·0311 Volt[3]), was in guter Übereinstimmung steht mit den erhaltenen Werten. Wenn die Potentialdifferenzen von sauren Lösungen direkt gemessen werden (z. B. Ketten des Typus $^1/_{20}$-norm. HNO_3 — $^1/_{40}$-norm. HNO_3), dann werden sehr verschiedene Resultate erhalten, aus dem Grunde, weil die elektromotorische Kraft zwischen den Lösungen beträchtlich ist. Dieselbe wird berechnet nach der Formel[4]):

$$\pi = \frac{u - v}{u + v} . 0{\cdot}0581 \log \frac{C_1}{C_2}, \text{ bei } 20^0. \qquad (6)$$

Die Zahlen in Tabelle 7 sind nach dieser Formel in Verbindung mit Formel 1 berechnet worden. Die Messungen wurden durch direkte

[1]) Diese Zeitschr. 18, 40 (1895). [2]) Smith, l. c. Seite 45—47.

[3]) Diese Zeitschr. 20, 201 (1896).

[4]) Smith, l. c. dieselbe Seite. C_1 und C_2 sind die Konzentrationen der Säurelösungen. Die Werte für u und v sind Kohlrausch, Wied. Ann. 1, 385 (1876), entnommen.



Messung der Potentialdifferenz zwischen $^1/_{20}$-norm. HNO_3 und den anderen Konzentrationen erhalten. $^1/_{200}$ Mol $Mn(NO_3)_2$ war in allen Lösungen vorhanden. Darauf ist bei Berechnung der Werte von π zwischen den Lösungen nicht Rücksicht genommen.

Tabelle 7.

$^1/_{20}$-norm. HNO_3 gegen v HNO_3	π beobachtet	π berechnet
40	0·0218	0·0234
80	0·0456	0·0468
160	0·0685	0·0702
320	0·0922	0·0936
640	0·1151	0·1170

Hieraus ist zu ersehen, dass im Falle der Salpetersäure der Unterschied zwischen den beobachteten und den nach Formel (1) berechneten Potentialdifferenzen durch die elektromotorische Kraft zwischen den Lösungen erklärt wird. Ob dies mit den organischen Säuren und ihren sauren Salzen der Fall ist, kann schwieriger bestimmt werden.

Mit einigen der zu den früheren Messungen gebrauchten Säuren und sauren Salzen wurden direkte Beobachtungen des Potentials von Ketten des Typus $^1/_{20}$-norm. HNO_3 — $^1/_{32}$-norm. Bernsteinsäure ausgeführt. Diese Potentialdifferenzen sind in Tabelle 8 angegeben und zum Vergleich dazu die entsprechenden Messungen gegen eine Normalelektrode.

Tabelle 8.

$^1/_{20}$-norm. HNO_3 gegen die folgenden Stoffe gemessen.

v	π		π		π	
	Direkt	Norm.-Elek.	Direkt	Norm.-Elek.	Direkt	Norm.-Elek.
	Bernsteinsäure		Glutarsäure		Korksäure	
32	0·1268	0·1670	0·1343	0·1753		
64	0·1395	0·1801	0·1482	0·1915	0·1675	0·2242
128	0·1535	0·1943	0·1625	0·2103	0·1830	0·2395
	Saures Succinat		Saures Glutarat		Saures Suberat	
32	0·3704	0·4025	0·3683	0·3914	0·3930	0·4132
64	0·3740	0·4052	0·3715	0·3948	0·3938	0·4280
	Saures Citraconat		Saures Fumarat			
32	0·3097	0·3370	0·2450	0·2673		
64	0·3124	0·3433	0·2482	0·2724		

Bei jedem Beispiele sind, wie ersichtlich, die direkten Beobachtungen niedriger als die mit einer Normalelektrode gewonnenen, und für die Säuren ist dieser Unterschied fast konstant. Diese Resultate

sind zum grossen Teil auf die Potentialdifferenzen zwischen den Lösungen zurückzuführen, auf dieselben wie mit Salpetersäure, wie man durch Vergleich der Werte von Tabelle 1 mit denjenigen von Tabelle 7 sehen kann.

Die Potentialdifferenzen zwischen den Lösungen können nicht genau berechnet werden, weil die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions dieser zweibasischen Säuren noch nicht bestimmt worden ist.

Diese Zahl ist jedoch für Bernsteinsäure, welche vier Kohlenstoffatome hat, und welche, wie wir wissen, wie eine einbasische Säure dissociiert, wahrscheinlich nahe gleich derjenigen des Anions der Buttersäure, welche auch vier Kohlenstoffatome hat. Ostwald[1]) hat die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions dieser Säure zu etwa 30 ermittelt. Zur Ausführung einer annähernden Rechnung ist dieser Wert für v_2 in Plancks Formel[2]) zur Berechnung des Potentials zwischen den Lösungen bei 1 Kette *a* und des Potentials zwischen den Lösungen der Kette *b* benutzt worden. Die Ergebnisse der auf dieser Basis geführten Rechnung sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9.

a. $^1/_{32}$ Mol. Bernsteinsäure — (1.) $^1/_1$-norm. *HCl* — (2.) $^1/_{20}$-norm. HNO_3.
b. $^1/_{32}$ Mol. Bernsteinsäure. $^1/_{20}$-norm. HNO_3.

		Kette (*a*)	Kette (*b*)
Berechnetes Potential an den Elektroden		0·1782	0·1782
Zwischen Lösungen	1.	0·0036	— 0·0728
	2.	— 0·0091	
Summe		0·1727	0·1054
Gemessenes Potential		0·1670	0·1268

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten ist nicht sehr weitgehend, indem in dem einen Falle die berechneten Werte zu hoch und in dem anderen zu niedrig sind. Nahe Übereinstimmung war jedoch aus den Gründen nicht zu erwarten, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions der Bernsteinsäure zu Grunde gelegt wurde, dass der störende Einfluss der Gegenwart des Mangannitrats auf das Potential zwischen den Lösungen unbekannt ist, und dass sekundäre Vorgänge irgend welcher Art stattgefunden haben können.

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 840 (1888); siehe auch Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 678.

[2]) Wied. Ann. 40, 561 (1890); die Werte sind genau berechnet wie in dieser Zeitschr. 20, 198 (1896).



Mit Bezug auf den ersten Grund kann ich sagen, dass ich den Einfluss der Veränderung des Wertes von v_2 in der Planckschen Formel ermittelt habe. Wird $v_2 = 25$ für 30 angenommen, so wird dies einen Unterschied von — 3·0 Millivolt im berechneten Potential der Kette *b* und von nicht mehr als — 0·1 Millivolt in dem der Kette *a* bedingen. Es ist daher unwahrscheinlich, dass irgendwelche Veränderung im Werte von v_2 die Resultate in der Weise beeinflussen wird, dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten viel grösser wird.

Ich habe die Potentiale zwischen den Lösungen zum Vergleich mit den anderen Resultaten der Tabelle 8 nicht berechnet, denn sie würden verhältnismässig denjenigen mit Bernsteinsäure sehr ähnlich sein und könnten nichts Neues ergeben. Die mitgeteilten Ergebnisse sind hinreichend, um zu zeigen, dass die Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen der Lösungen klein sind, wenn Messungen gegen eine Normalelektrode gemacht werden. Anscheinend sind dieselben im Falle der organischen Säuren und ihrer sauren Salze so klein, um die Abweichungen der nach Formel (2) berechneten Potentiale an den Elektroden von den beobachteten nur zum Teil erklären zu können. Ebensowenig wird das Potential zwischen den Lösungen dazu beitragen, den Grund aufzuklären für die nahe Übereinstimmung im Falle der Korksäure zwischen dem „beobachteten" und dem „nach der Leitfähigkeit bestimmten" Werte für 100 m, während bei den homologen Säuren, Bernstein- und Glutarsäure der Unterschied zwischen diesen Werten bedeutend ist. Diese scheinbare Anomalie mit der Korksäure ist nicht zu erklären, wenn nicht durch die Annahme, dass dieselbe eine Verunreinigung enthielt, jedoch keine, welche durch die gebräuchlichen Proben beobachtet werden konnte. Die sämtlichen organischen Säuren waren Präparate von Merck.

Adelbert College, Cleveland, Ohio, U. S. A.
Oktober 1899.



Der Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nicht-Elektrolyten.

Von

E. H. Loomis.

(Mit 15 Figuren im Text.)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, die Gültigkeit der van't Hoffschen Konstante für verdünnte wässerige Lösungen von Nicht-Elektrolyten zu prüfen. Obgleich schon viel in dieser Frage gearbeitet wurde, so beschränkten sich doch die Untersuchungen im wesentlichen auf Rohrzucker, Äthylalkohol und Harnstoff, und im allgemeinen stimmten die Resultate nicht mit der van't Hoffschen Theorie überein. Die grosse Verwirrung, die durch die früheren Resultate hervorgerufen wurde, ist allerdings durch die neuesten Fortschritte der Messungsmethoden beseitigt worden: trotzdem existiert noch ein erheblicher Widerspruch in den neuesten Untersuchungen der sorgfältigsten Beobachter, selbst da, wo die anscheinende Genauigkeit der Methoden die Beobachter veranlasste, ihre Resultate als endgültig zu betrachten.

So findet z. B. Abegg[1]) für die Molekulardepressionen folgende Werte:

bei Rohrzucker	1·86
Äthylalkohol	1·79
Harnstoff	1·87
Dextrose	1·81,

während Raoults[2]) neueste Werte

bei Rohrzucker	1·87
Äthylalkohol	1·83

betragen. Diese Resultate können nicht als konstant angesehen werden, da die vermutlichen Experimentalfehler von viel zu geringer Bedeutung sind, um einen solchen Schluss zu rechtfertigen.

---

[1]) Diese Zeitschr. 20, 207 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. 27, 617 (1898).

Die Methode.

Der benutzte Apparat ist derselbe, wie der ursprünglich vom Verfasser gebrauchte und im Jahre 1893[1]) beschriebene. Auch die Methode ist im wesentlichen unverändert geblieben: man wird sich entsinnen, dass durch dieselbe der Verfasser in den Stand gesetzt wurde, die grösste Schwierigkeit, die mit den Versuchen, den Gefrierpunkt von Lösungen zu messen, verbunden ist, zu beseitigen, nämlich die, die Lösung und ihr „Eis“ auf ihre wirkliche Gleichgewichtstemperatur zu bringen. Diese Schwierigkeit ist so störend, und die hierbei auftretenden experimentellen Fehler sind so gross, dass ich nicht überrascht bin, dass das völlige Aufheben dieses Missstandes nach monatelanger und mühevoller Arbeit mich durchaus wehrlos gegen eine andere Fehlerquelle liess, die viel leichter zu überwinden und eigentlich selbstverständlich war. Diese letztere Schwierigkeit betrifft die Handhabung des Thermometers. Es ergab sich von Beginn an als notwendig, das Thermometer auf 0° zu halten, wenn es nicht augenblicklich in Gebrauch war; zu diesem Zweck wurde dasselbe im Eiskeller vollständig in Eis des Strassburger Laboratoriums gepackt, und so war Röhre sowohl als Kugel 0°. Die Temperatur des Beobachtungszimmers war im Durchschnitt ca. 5°, und so ist es klar, dass die Röhre des Thermometers sich allmählich während der ersten Beobachtungsreihen jedes Arbeitstages erwärmte. Deshalb waren die Beobachtungen niedriger, als sie gewesen wären, wenn die Röhre gleich die Zimmertemperatur angenommen hätte.

Diese ersten Beobachtungen waren nun durchweg diejenigen, durch welche der Nullpunkt des Thermometers für den betreffenden Tag bestimmt wurde, und aus diesem Grunde können wir sagen, dass alle Nullpunkte „zu niedrig“ waren. Da der herausragende Faden 2·5° umfasste, und das Thermometer zu der eingeschlossenen Sorte gehörte — mit einer dicken Glaswand —, so ist es wohl glaublich, dass der aus dieser sehr naheliegenden Quelle entspringende Fehler bis zu 0·001° ansteigen konnte. Um ihn zu vermeiden, ist es natürlich nur nötig, das untere Ende des Thermometers in Eis und Wasser zu stellen, und die „Röhre“ in der Zimmertemperatur zu lassen. Diese Änderung wurde mit Beginn der Beobachtungsreihe von 1896 eingeführt.

Noch eine zweite Fehlerquelle ergiebt sich aus der Handhabung des Thermometers. Während sie viel weniger wichtig ist, als die

[1]) Wied. Ann. 51, 500.

eben erwähnte, hat ihre Entdeckung zu einer thatsächlichen Vereinfachung in der Anwendung der Methode geführt, und sie verdient somit Beachtung. Sie betrifft ebenfalls die Kapillare des Thermometers. Derjenige Teil der Kapillare, der unter dem Kork, welcher das Thermometer in dem Gefriergefäss aufrecht hielt, und über der Oberfläche der Lösung liegt, muss natürlich immer dieselbe Temperatur haben, wenn eine Reihe unabhängiger Beobachtungen des Gefrierpunktes einer gegebenen Flüssigkeit übereinstimmen soll. Dies wurde früher dadurch erreicht, dass das Gefriergefäss mit seinem Inhalt 20 Minuten lang in einem Bade von Eis und Wasser gelassen wurde. Es wurde dann in eine Kältemischung gebracht, um das Gefrieren der Lösung herbeizuführen, und darauf in ein Schutzbad, wo die Lösung und ihr „Eis“ ins Gleichgewicht kamen. Obgleich die grosse Gleichmässigkeit, mit der diese Übergänge gemacht wurden, einen bedeutenderen Mangel an Konstanz der Temperatur der Kapillare ausschliesst, so liegt doch immerhin hier eine Quelle der Gefahr, und dies wird um so einleuchtender durch die Entdeckung, dass, während dieser unmarkierte Abschnitt der Röhre scheinbar seiner Länge nach nur 4° beträgt, die wirkliche Messung zeigte, dass er mehr als 10° umfasst. Diese Thatsache blieb mir unbekannt bis nach Beendigung der experimentellen Arbeit. Nunmehr erscheint es als wahrscheinlich, dass der geringe noch übrig bleibende Beobachtungsfehler der gegenwärtigen Methode eliminiert werden kann, wenn diese Schwierigkeit entfernt ist. Offenbar ist es notwendig, ein Thermometer zu haben, dessen Kapillare auf die kleinste mögliche Grösse in diesem Teil reduziert ist. Ohne seiner Zeit die wahre Natur dieser Fehlerquelle zu kennen, war ich mir ihrer Existenz stets bewusst und suchte sie zu entfernen, indem ich den ganzen Apparat lange einer Temperatur von 0° aussetzte.

Um diese Schwierigkeit noch entschiedener zu überwinden und die Anwendung der Methode zu erleichtern, wurde nun folgende Änderung des Verfahrens eingeführt. Das Gefriergefäss, das das Thermometer und die Lösung enthält, wird in eine Kältemischung gebracht, bis eine Überkältung von 0·3° erzielt ist. Dann wird es direkt in das „Schutzbad“ gestellt, dessen Temperatur ebenfalls 0·3° unter dem zu beobachtenden Gefrierpunkt liegt. Hierin lässt man es 15 Minuten. Dann wird mit einem winzigen Eiskrystall „geimpft“, und das Rühren und Schütteln beginnt und wird, wie gewöhnlich, zwei Minuten lang fortgesetzt: dann folgt das Ablesen des Thermometers.

Die Genauigkeit der Methode.

Es ist klar, dass jede Methode, die einen hohen Grad von Genauigkeit besitzen soll, zwei experimentelle Bedingungen erfüllen muss.

1. In einer Beobachtungsreihe eines gegebenen Gefrierpunktes müssen die verschiedenen Beobachtungen nur eine geringe Variation besitzen. Die vorliegende Methode zeigte ursprünglich eine Schwankung von ca. 0·0008° in einer Reihe von fünf gänzlich unabhängigen Beobachtungen. Bei Erniedrigung der Zimmertemperatur auf ca. 0° wurde dieselbe auf den Mittelwert von 0·0005° in der Serie von 1896 reduziert, während die jetzige geringe Änderung in der Ausführung der Methode, die das Gefriergefäss im „Schutzbade" stehen lässt, anstatt für 15 Minuten in dem Eis- und Wasserbad, die Schwankung bei der vorliegenden Serie auf 0·00046° herabsetzte. Viele Beobachtungsreihen des Nullpunktes des Thermometers gaben das identische Resultat für jede einzelne Beobachtung, während in einigen Fällen bei mehr konzentrierteren Lösungen die Variation bis auf 0·0015° stieg. Es ist zu bemerken, dass die nunmehr verbleibende Variation gänzlich auf einen Mangel an Gleichmässigkeit der Temperatur im mittleren Teile der Röhre zurückgeführt werden kann. Ich bin der Ansicht, dass, wenn diese Fehlerquelle gänzlich entfernt ist, dieser ganz geringe Mangel an Konstanz in einer Reihe von successiven Beobachtungen noch weiter reduziert werden kann.

2. Die von Tag zu Tag am Thermometer beobachteten Nullpunkte dürfen nur geringe Änderungen zeigen. Eine Untersuchung einer solchen Reihe von Nullpunkten wirft ein Licht auf die Genauigkeit der Methode, da es klar ist, dass der Mangel absoluter Konstanz in einer solchen Reihe entweder durch die Annahme von experimentellen Fehlern oder von unregelmässigen Änderungen am Thermometer selbst erklärt werden muss: wenn die Variation gross ist, ist die Methode im Verhältnis unexakt. Leider sind diese Nullpunkte gewöhnlich nicht publiziert worden. Die neueste Arbeit von Abegg indessen macht eine Ausnahme, und an seinen Zahlen können wir dies Kriterium der Genauigkeit einer Methode illustrieren. Abegg publiziert eine Reihe von acht solchen Nullpunkten, offenbar in der Aufeinanderfolge, wie sie gemacht wurden, obgleich er nichts darüber angiebt[1]). Ich erlaube mir, hier diese Reihe nebst der der gleichzeitigen Barometerablesungen vorzulegen:

---

[1]) Diese Zeitschr. **20,** 216 (1896).



0·7741°	Barometer 747·0 mm
0·7738	744·5
0·7736	741·0
0·7733	742·0
0·7724	741·0
0·7681	736·5
0·7670	732·5
0·7668	727·5

Die Gesamtvariation ist also 0·0073°.

Durch Reduzierung der Ablesung auf denselben Luftdruck, sagen wir 740 mm, durch den Korrektionsfaktor, den der Autor experimentell bestimmte (0·0002° für 1 mm), erhalten wir die Reihe:

0·7727 0·7729 0·7734 0·7729 0·7722. 0·7688 0·7685 0·7693

Die Variation ist also auf ca. 0·0050 reduziert. Von der ursprünglichen Variation von ca. 0·0070° bei acht Beobachtungen ist demnach nur 0·0020° auf experimentellem Wege erklärt, und dennoch sagt Abegg über diese Serie:

„Die Variationen der Einstellung rühren jedoch, wie eine nähere Betrachtung der Zahlen zeigt, sicher nicht allein von den Luftdruckänderungen her, sondern dürften auch kleinen zufälligen Verunreinigungen des destillierten Wassers zuzuschreiben sein, auf dessen genau gleiche Beschaffenheit kein besonderer Wert gelegt wurde.“ Ich habe an einer anderen Stelle bemerkt, dass es mir unzulässig erscheint, eine so grosse Schwankung in dem beobachteten Nullpunkt des Thermometers zufälligen Verunreinigungen des destillierten Wassers zuzuschreiben, da die letzteren dann notwendigerweise so bedeutend sein müssten, dass sie das Wasser zu einer $^1/_{1000}$-norm. Salzlösung machen würden.

Diese Reihe zeigt dann ferner, dass der Nullpunkt des Thermometers im Fallen begriffen war. Während der sechs Jahre, in denen ich den Nullpunkt meines Thermometers beobachtet habe, ist derselbe gestiegen, gleichviel, ob das Instrument gebraucht wurde oder nicht. Dies zeigt sich deutlich in jeder Reihe, mit Ausnahme der von 1893, wo die experimentellen Fehler so gross waren, dass sie das Steigen des Nullpunktes verdeckten.

Auf der folgenden Seite ist die Reihe der Nullpunkte meines Thermometers aus den Jahren 1897, 1898 und 1899. Diese sind auch graphisch in Fig. 1 dargestellt.

Am Ende der Reihe vom Jahre 1896 war der Nullpunkt zu 0·045° festgestellt worden. Somit findet das auch früher beobachtete lang-

Datum	Beobachteter Nullpunkt	Barometer in mm	Zimmertemperatur	Nullpunkt korrigiert auf 760 mm und 0° C.	Lösungen, für welche der gegebene Nullpunkt benutzt wurde
1897:					
26. Februar	0·0510*	761	2° C.	0·0500*	Buttersäure
27. „	0·0517	769	2	0·0494	Propylalkohol
7. März	0·0512	773	1	0·0486	Rohrzucker
16. „	0·0518	771	2·5	0·0490	Äthylalkohol
28. „	0·0505	759	3	0·0495	*n*-Butylalkohol
21. April	0·0521	773	3·5	0·0506	Kontrolle für Zucker, $m = 0·10$
1898:					
26. Februar	0·0520	760	3	0·0508	Methylalkohol (zum Teil)
31. März	0·0542	760	5	0·0522	Harnstoff
29. Dezember	0·0545	759	2·5	0·0537	Chloralhydrat (zum Teil)
1899:					
2. Januar	0·0569	781	1	0·0530	Chloralhydrat und Aceton
3. „	0·0558	773	1	0·0532	Äther und Mannit
7. „	0·0552	763	2	0·0540	Harnstoff
10. „	0·0562	771	2	0·0536	Kontrolle für Harnstoff
19. „	0·0566	766	4	0·0541	Amylalkohol
25. „	0·0555	750	3	0·0550	Amylalkohol (zum Teil)
28. „	0·0557	760	2	0·0549	Anilin und $MgSO_4$ [1])
30. „	0·0556	759	2	0·0550	H_2SO_4 [1]) und $MgSO_4$ (zum Teil)
31. „	0·0551	757	2	0·0548	Keine Depressionen beobachtet
1. Februar	0·0566	766	2	0·0548	$NaCl$ [1])
11. „	0·0570	771	2	0·0544	Acetamid [1])
18. März	0·0556	757	4	0·0545	Kontrolle für Acetamid

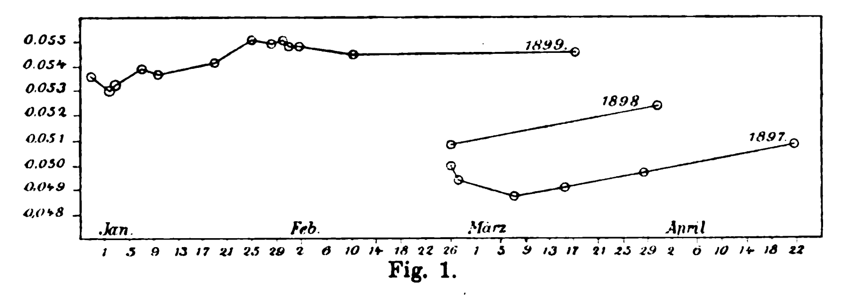


Fig. 1.

same Steigen desselben noch statt, obgleich im Verhältnis unbedeutender. Bemerkenswert ist, dass die Variationen des Nullpunktes derartig sind, dass man sie grösstenteils durch die wohlbekannte Änderung des Thermometers erklären kann, nämlich das langsame Steigen des Nullpunktes. Die völlige Gleichmässigkeit in dieser Erhöhung des Nullpunktes im grösseren Teil der Periode von 1897 ist sicherlich nur zufällig, aber die fast völlige Gleichheit des Steigens im ersten Teil der Periode von 1899 und die fast völlige Konstanz während des zweiten

[1]) Die Resultate werden später publiziert.

Teils zeigen deutlich den hohen Grad von Exaktheit an, zu der diese Methode gebracht worden ist.

Der Betrag der Variation in der Reihe von 1897 erweist sich als 0·002° bei 6 Nullpunkten und in der von 1899 als 0·002 bei 13 Nullpunkten, die sich auf eine Periode von drei Monaten verteilen. In jedem Falle erklärt sich der grösste Teil der Variationen durch die auf der Hand liegende Thatsache, dass der Nullpunkt im Steigen begriffen war. Der Rest stellt meiner Ansicht nach den experimentellen Fehler dar.

Es ist nicht uninteressant, zu beobachten, dass dieses Thermometer während der sechs Jahre, die es nach seiner Korrektion in der Reichsanstalt in Gebrauch ist, im ganzen eine Erhöhung des Nullpunktes von nicht weniger als 0·023° erfahren hat; die monatliche Erhöhung ist etwa 0·0003° gewesen, aber die Erhöhung während der Gebrauchsperioden war deutlich beträchtlicher als dieses Mass.

---

3. Ein jeder Versuch, die Exaktheit einer Methode zu beurteilen, muss ferner die Thatsache in Betracht ziehen, die Nernst und Abegg[1]) auseinandergesetzt haben, und zwar in Verbindung mit ihren Studien der Störungen, die die Gleichgewichtstemperatur einer Mischung von Wasser und Eis infolge der Temperatur der umgebenden Körper und der durch das Umrühren erzeugten Wärme erleidet. In der Zusammenfassung ihrer Resultate haben sie eine Temperatur, die Konvergenztemperatur, eingeführt, die man als diejenige Temperatur definieren kann, die das Wasser ohne das Eis annehmen würde, wenn es das thermische Gleichgewicht mit der Umgebung angenommen hat. Sie haben gezeigt, dass in dem Fall, wo die Bedingungen des Experimentes nicht derartig gewählt waren, dass diese Konvergenztemperatur mit der wahren Gleichgewichtstemperatur von Eis und Wasser identisch war, die beobachtete Temperatur der Mischung nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes mit ihrer Umgebung nicht die gesuchte wahre Gleichgewichtstemperatur von Eis und Wasser ist, und dass in gewissen Fällen die Messung der Depression der Gefrierpunkte grossen Fehlern ausgesetzt ist, wenn nicht die Beobachtungen in einer von diesen Autoren angegebenen Weise korrigiert werden.

Sie schliessen hieraus, dass der beobachtete Gefrierpunkt irgend einer Flüssigkeit niemals der „wahre Gefrierpunkt" ist, ausgenommen, wenn eine von zwei Bedingungen erfüllt ist: entweder muss die Konvergenztemperatur mit dem wahren Gefrierpunkt übereinstimmen, oder

[1]) Diese Zeitschr. 15, 681 (1894).

die Geschwindigkeit, mit welcher eine Flüssigkeit zur Gleichgewichtstemperatur, wenn sie einmal zu frieren beginnt, kommt, muss unendlich gross sein. Dem kann man ohne Bedenken zustimmen. Weiterhin aber drücken sie sich folgendermassen aus:

„Da erstere Bedingung bisher wohl nie streng eingehalten wurde, so war bei früheren Versuchen stillschweigende Voraussetzung, dass sich das Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Lösungsmittel mit unendlicher Geschwindigkeit einstellt"[1]).

Ich habe an einer anderen Stelle ausgesprochen, dass die „Konvergenztemperatur" keine Rolle bei der von mir benutzten Methode spielt[2]). In meinen Untersuchungen war mir von Anfang an die Störung, die die Temperatur einer Mischung von Eis und Wasser durch die Temperatur der Umgebung und die durch das Rühren erzeugte Wärme erleidet, wohl bekannt, und bei der Entwickelung der Methode hatte ich stets die Eliminierung dieser Störungen im Auge. So sagte ich schon in der ersten kurzen Notiz über meine Arbeiten[3]) über diesen Punkt folgendes:

„Eine Hauptunsicherheit beruht auf der Beeinflussung der Temperatur eines Gemisches im Eis und Wasser durch die Temperatur der Umgebung . . . und eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass der Einfluss des Wärmeaustausches und der Umgebung, sowie die Wärmeentwickelung durch das Umrühren durchaus abhängig ist von der Menge und der Feinheit des im Gefriergefäss erhaltenen Eises. Um die Temperatur eines Gemisches von Eis und Wasser dem Gefrierpunkt desselben, d. h. der Temperatur, bei welcher keine Umwandlung zwischen Eis und Wasser eintritt, möglichst gleich zu machen, muss daher der Einfluss der Umgebungstemperatur herabgedrückt werden . . ."[4]).

In der definitiven Publikation der Arbeit ist besonders der Erfolg betont worden, mit dem dies erreicht wurde. Dann folgen Angaben[4]), die den Schluss gestatten, dass „der störende Einfluss des Gefrierbades und der umgebenden Luft so weit eliminiert worden sind, dass der wirkliche Gefrierpunkt des Wassers und daher auch einer Lösung bestimmt werden kann." Dieser Schluss wurde aus einer Reihe von Beobachtungen über den Gefrierpunkt des Wassers gezogen, wo etwa die Hälfte der einzelnen Beobachtungen mit einer grossen Quantität von Eis gemacht wurde, während bei dem Rest nur Spuren von Eis

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 683 (1894).
[2]) Journ. of Physical Chem. **1**, 224.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 798 (1893).
[4]) Phys. Review **1**, 213.

zugegen waren. Es ergab sich, dass die Mittelwerte dieser beiden Teile der Reihe dieselben waren. Trotzdem wendet Abegg[1]) ein, dass meine Schlussfolgerung, dass die Konvergenztemperatur somit als identisch mit dem unter Beobachtung stehenden Gefrierpunkt nachgewiesen sei, sich nicht notwendig ergebe. Denn, so sagt er, dasselbe Resultat würde gefunden werden, wenn die Schnelligkeit, mit der eine Mischung von Eis und Wasser zu ihrer Gleichgewichtstemperatur kommt, sehr gross ist. Um es nun einfacher darzustellen: diese Schnelligkeit hängt von weiter nichts ab, als von der Geschwindigkeit, mit welcher das Eis schmilzt oder das Wasser friert, und man braucht wohl kaum ein Wort darüber zu verlieren, dass dieses letztere „nicht sehr gross" ist. Man muss beachten, dass mein Schluss, die „Konvergenztemperatur" meines Apparates sei übereinstimmend mit dem wahren Gefrierpunkt der Lösungen, sich aus lange fortgesetzter experimenteller Arbeit ergab, die keinen anderen Zweck hatte, als dies wesentliche Resultat zu erreichen, und ich habe niemals den geringsten Anlass gehabt, die Richtigkeit meiner Schlussfolgerung in Zweifel zu ziehen. Aus diesem Grunde habe ich es auch nicht für nötig gehalten, diesen Teil der Untersuchungen wieder aufzunehmen. Da indessen Abegg die Wichtigkeit einer direkten Prüfung dieser Frage mir gegenüber betont hat, machte ich am 7. März 1899 folgende Experimente.

Zimmertemperatur: 3·5°. Barometer, 742 mm.

Der beobachtete Gefrierpunkt von Wasser war 0·0520°. Um die Konvergenztemperatur des Apparates zu finden, ist es nur notwendig, gerade so zu verfahren, als ob eine Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers gemacht werden sollte, mit der Ausnahme, dass das Wasser nicht „geimpft" wird, so dass es zum thermischen Gleichgewicht ohne Gegenwart von Eis kommt. Nach einigen Minuten zeigte das Thermometer 0·056°, und dies war die endgültige Ablesung nach zehn Minuten Umrühren. Somit liegt die Konvergenztemperatur des Apparates, wenn die Luft 3·5° und das Schutzbad 0·3° besitzen, 0·004° über dem wahren Gefrierpunkt des Wassers. Dieser Unterschied zwischen der Konvergenztemperatur des Apparates und dem Gefrierpunkt des untersuchten Wassers ist viel kleiner als für die Genauigkeit irgend einer Methode erforderlich ist. Das Ergebnis des Versuches ist genau dasjenige, welches ich vor mehr als sechs Jahren aus triftigen Gründen annahm, nämlich: die Konvergenztemperatur spielt keine Rolle in den durch die vorliegende Methode erhaltenen Resultaten. Es mag zugefügt werden, dass eine zureichende Gleichmässigkeit beim Umrühren erreicht

[1]) Wied. Ann. 64, 490.

werden kann, wenn man es nach dem Takte eines Liedes ausführt, dessen Text keine weitere wissenschaftliche Bedeutung hat.

Die hier vorgelegten Untersuchungen umfassen folgende Nicht-Elektrolyte, die in der beigefügten Tabelle 1 mit den gewöhnlichen zugehörigen Daten zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Substanz	m	g per Liter der Lösung	Spezifisches Gewicht der Lösungen (3) 18°/4°	Spezifisches Gewicht der Lösung $m = 0.20$	Bezugsquelle des Materials	Ausgangslösung hergestellt
Methylalkohol	1	32·02	0·9928 [1]	0·9975	Präpariert im Lab.	Direkt abgewogen
Äthylalkohol	1	46·04	0·9901	0·997	Squibbs, 99·89 %	" "
n. Propylalkohol	1	60·05	0·9894	0·9967	Kahlbaum	" "
n. Butylalkohol	1	74·06	—	0·997 [7]	Kahlbaum	" "
Amylalkohol	0·1	8·81	—	0·997 [2]	Kahlbaum	" "
Glycerin	1	92·01	1·0203	1·003	Eimer & Amend	Gerlachs Tabellen [3]
Traubenzucker	0·9834	177·08	1·0664 [4]	1·0125 [4]	Merck & Co.	Fresenius Tabellen [5]
Rohrzucker	1	342·1	1·1294	1·024	Zuckerkandis	Direkt abgewogen
Mannit	0·5	91·04	1·0304	1·012	Merck & Co.	" "
Äther	0·5	37·03	0·9911	0·996	Squibb	" "
Aceton	1	58·04	0·9908	0·997	Kahlbaum	Squibbs Tabellen [6]
Chloralhydrat	1	165·4	1.0722	1·0159	Kahlbaum	Direkt abgewogen
Anilin	0·2	18·61	—	0·9995	Kahlbaum	" "

[1]) Spez. Gew. 20°/4° [2]) $m = 0.10$.
[3]) Landolt und Bernstein, Tabellen, 1895 p. 230. [4]) Spez. Gew. 17·5°/4°.
[5]) Zeitschr. f. anal. Chem. XXII p. 454. [6]) Ephemeris, VII, p. 541. [7]) Angenommen.

Methylalkohol (1896).

Die Lösung m = 1 wurde aus Methylalkohol, der durch Verseifung von Methyloxalatkrystallen durch Ammoniakwasser in der unten zu beschreibenden Weise gewonnen war, bereitet. Es wurden die Tabellen des spezifischen Gewichtes von Dittmar und Fawsitt[1]) benutzt; aber das spezifische Gewicht der sich ergebenden Normallösung war 0·99313 bei 15·56°, und somit war die Lösung nach den Tabellen um 5 % zu stark. Die beobachteten Depressionen wurden dementsprechend um diesen Betrag korrigiert[2]) und ergaben als Molekulardepression den fast konstanten Wert 1·73.

Dies Resultat war so überraschend, dass es nicht angenommen werden konnte, bis jede Möglichkeit eines Fehlers in der Konzentration der Lösungen ausgeschlossen war. Zu diesem Zweck war es unumgänglich notwendig, reinen Methylalkohol herzustellen, und ich unternahm dies. Die Arbeit ging indessen derartig langsam vor sich, dass die Publikation eines grossen Teils des experimentellen Materials der Jahre 1896, 1897 und 1898 bis jetzt hinausgeschoben werden musste. Dies erklärt die Unordnung in den Daten der verschiedenen Beobachtungsreihen.

Um Methylalkohol herzustellen, wurde folgende Methode angewendet. Bester im Handel erhältlicher Methylalkohol wurde durch Zusatz von 800 ccm des Alkohols zu einer Lösung von 1000 g Oxalsäurekrystallen in 400 ccm Schwefelsäure in Methyloxalat verwandelt. Lässt man dies an einem kühlen Platze stehen, so scheidet sich das Methyloxalat reichlich in Form von farblosen Krystallen aus, die in eiskaltem Wasser ausgewaschen werden. Das Produkt hat einen auffallenden „Mausenest"-Geruch. Die Krystalle werden nun mit einer starken Lösung von Ammoniak in Wasser digeriert, unter Benutzung einer Glasflasche, die einen „umgekehrten Kondensator" besitzt. Dies führt zur Verseifung des Methyloxalates unter Wiedererzeugung von Methylalkohol. Dieser wird dann destilliert und das ganze Destillat, das aus dem auf 100° gehaltenen Bade herübergeht, gesammelt. Das Produkt besteht etwa zur Hälfte aus Wasser, von dem der grösste Teil durch Anwendung trockenen Kaliumkarbonates und Calciumoxydes (in dieser Reihenfolge) entfernt wird. Man erhält so nur wenig Stoff, und grosse Quantitäten von Material müssen verbraucht werden, denn das Produkt muss wiederum durch diesen Oxalatprozess gehen.

[1]) Edinburgh Trans. **33**, 509.

[2]) Im Princeton Bulletin, Mai 1896, gebrauchte ich irrtümlicherweise für den Wert einer $^1/_{10}$-norm. Methylalkohollösung den Korrektionsfaktor von 3 %.



Wenn dies geschehen ist, hat das Methyloxalat seinen Geruch verloren. Der erhaltene Methylalkohol wird wie vorher getrocknet und dann einer langen Reihe aufeinander folgenden Destillationen mit metallischem Natrium unterworfen. Diese werden rückwärts und vorwärts gemacht, zwischen zwei Destillierflaschen, deren jede als Destillierflasche und Kondensator dient. So war es unnötig, den Alkohol aus einem Gefäss ins andere zu giessen. Zwischen je zwei Destillationen wurde das spezifische Gewicht des Alkohols beobachtet. Etwa 20 solche Destillierungen mit kleinen Stücken Natrium wurden ausgeführt, bevor das spezifische Gewicht auf einen konstanten Wert gelangt war. Ich glaube, dass ein grosser Teil dieser Arbeit unnötig gewesen wäre, wenn mir vorher bekannt gewesen wäre, dass nahezu trockener Methylalkohol Wasser aus der Luft trotz sorgfältiger Verkorkung so schnell anzieht, dass sein spezifisches Gewicht drei oder fünf Einheiten in der vierten Dezimale in einer einzigen Nacht in die Höhe geht. Sobald ich diese Thatsache aufgefunden hatte, richtete ich meine Aufmerksamkeit auf den Abschluss der Luftfeuchtigkeit, und die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wurden in einem Pyknometer gemacht, das so eingerichtet war, dass es mit Alkohol aus der Kondensierflasche gefüllt werden konnte, ohne mit der Luftfeuchtigheit in Berührung zu kommen. Dann gelang es, das spezifische Gewicht auf einen konstanten Wert zu bringen.

Bei 10° ist das spezifische Gewicht	0·80065
„ 20° „ „ „ „	0·79133.

Wasser bei 4° = 1.

Der Siedepunkt dieses Methylalkohols ist:

Bei 766·74 mm	64·70°
„ 752·92	64.23°.

Er ist somit bei 760 mm: 64·5°. (Gasthermometer, Reichsanstalt.)

Es muss bemerkt werden, dass der Siedepunkt, wie gewöhnlich, mit der ganzen Röhre des Thermometers dem Dampf ausgesetzt und die Kugel ca. 4 ccm über der Flüssigkeit bestimmt wurde. Eine Anzahl Glasperlen wurde in die Flasche gebracht, um gleichmässiges Sieden zu erzielen. Das ganze Produkt, mit Ausnahme der letzten Schaumspuren, destillierte bei der oben gegebenen Temperatur über. Ich finde, dass die geringe Erhöhung von 0·1 bis 0·2°, die im letzten Augenblick eintritt, nicht ein unreines Produkt anzeigt, sondern ausschliesslich aus dem unvermeidlichen „Überheizen“ sich ergiebt, wenn es nur eine sehr kleine Quantität der Substanz in der Flasche giebt, da auch das reinste Wasser sich ebenso verhält.

Während somit spezifisches Gewicht und Siedepunkt von Methylalkohol gegenüber den bisher angenommenen Werten bedeutend erniedrigt worden sind, so habe ich doch keine Ursache, anzunehmen, dass ein trockenes Produkt hiermit erreicht worden ist: nur die Grenze, bis zu der dies der Apparat und die angewandte Trockenmethode gestatten, ist erreicht worden. Es muss bemerkt werden, dass Natrium den Methylalkohol noch lange weiter trocknet, nachdem trockenes Kupfersulfat und trockene Phosphorsäure aufgehört haben zu wirken. Es ist also wahrscheinlich, dass Carrara[1]) bei seinen Versuchen, die Dissociationen von Wasser in Methylalkohol zu messen, es nicht erreichte, einen trockenen Alkohol als Basis für seine Arbeit herzustellen.

Der in der eben beschriebenen Weise hergestellte Methylalkohol hat jede Spur eines charakteristischen Geruches verloren. Ich glaube allerdings, dass ein ganz schwacher Geruch ihm noch verbleibt, obgleich einige, die das Produkt untersucht haben, dies nicht zugaben. Die Einzelheiten dieser rein gelegentlichen Arbeit werden vielleicht später bei passender Gelegenheit mitgeteilt werden, wenn einige andere wichtige Konstanten des reinen Methylalkohols gemessen werden, von dem ich etwa noch 40 g besitze.

Von diesem Alkohol wurde eine Grammmolekularlösung durch direktes Abwägen gemacht. Es wurde gefunden, dass ihr spezifisches Gewicht bei 18° 0·99281, und bei 15·56° 0·99318 beträgt.

Somit wurde mein Verdacht, dass die Tabellen von Dittmar und Fawsitt bei grossen Verdünnungen fehlerhaft seien, bestätigt. Unter Benutzung dieser zuletzt erhaltenen Normallösung stellte ich dann eine Zehntelnormallösung dar, um ihren Gefrierpunkt zur Kontrolle der im Jahre 1896 gemachten Beobachtungen zu bestimmen. Das Resultat war genau 1 °/₀ höher als die damals gefundenen Werte, und demgemäss muss ich die ganze Serie um diesen Betrag korrigieren. Aber unglücklicherweise findet sich in den Originalnotizen eine Verwirrung, die mich dazu zwingt, das spezifische Gewicht der 1896 dargestellten Normallösung als wahrscheinlich falsch anzusehen, so dass ich nicht in der Lage bin zu sagen, wie ich es gern möchte, dass die Lösung von 1896 um 1 °/₀ schwächer war, als die letzte bei der „Kontrolle“ gebrauchte. Ich kann nicht mehr thun, als die Reihe von 1896 zu geben, mit der Vermutung, dass sie vielleicht um 1 °/₀ zu niedrig ist. Bei der ersten Gelegenheit werde ich indessen die ganze Reihe wiederholen.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, 1 (1897).

Methylalkohol.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P in g	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0183°	1·83	0·321	0·01	1·83
0·02	0·0362	1·81	0·641	0·02	1·81
0·03	0·0548	1·83	0·963	0·0301	1·82
0·05	0·0910	1·82	1·605	0·0502	1·81
0·10	0·1818	1·82	3·216	0·1005	1·81
0·20	0·3655	1·83	6·457	0·2018	1·81

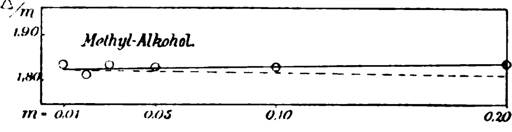


Fig. 2.

In allen Tabellen in dieser Arbeit bezeichnet m die Anzahl der Grammmoleküle pro Liter der Lösung, Δ die Gefrierpunktserniedrigung, und $\frac{\Delta}{m}$ ist für gewöhnlich als Molekularerniedrigung bekannt.

Mit Hilfe des spezifischen Gewichts der Lösung $m = 0{\cdot}20$ ist es leicht, den Wert von m auf den Wert m', der die Anzahl der Grammmoleküle für 1000 g Wasser in der Lösung bezeichnet, zu reduzieren. Zu diesem Zweck ist die berechnete Zahl der Gramme der Substanz für 1000 g Wasser unter P in den Tabellen gegeben. m' ist natürlich gleich dem Quotienten von P dividiert durch das Molekulargewicht der gelösten Substanz.

Die graphische Darstellung der Resultate ist mit jeder Tabelle zugleich gegeben, unter Anwendung der üblichen Methode, wobei die Ordinaten die Werte von $\frac{\Delta}{m}$ und die Abscissen die Werte von m darstellen. Die punktierte Linie giebt die Werte von $\frac{\Delta}{m'}$.

Die „Kurve" erweist sich als eine gerade Linie. Die beobachteten Werte differieren in keinem Falle von denen, die solche gerade Linie verlangen würde, um mehr als 0·0003°. Die Molekulardepression beträgt somit 1·82 in äusserster Verdünnung und steigt langsam auf 1·83 in der Region starker Konzentration.

Äthylalkohol. (16. März 1897.)

Die Lösung $m = 1$ wurde durch direktes Abwägen von Squibbs „absolutem Alkohol" hergestellt. Dr. Squibb war so freundlich, das spezifische Gewicht des Produktes, das er mir direkt sandte, vor Ver-

schluss der Kanne zu bestimmen. Er fand das spezifische Gewicht $\left(\frac{15{\cdot}6^0}{15{\cdot}6^0}\right)$: 0·79386. Nach seinen Tabellen[1]) also war die Stärke 99·89%. Die Lösung $m = 1$ hatte das spezifische Gewicht $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$: 0·99005.

Äthylalkohol.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0181°	1·80	0·460	0·01	1·81
0·02	0·0368	1·84	0·921	0·02	1·84
0·05	0·0920	1·84	2·312	0·0502	1·83
0·10	0·1849	1·85	4·633	0·1007	1·84
0·20	0·3707	1·85	9·314	0·2024	1·83

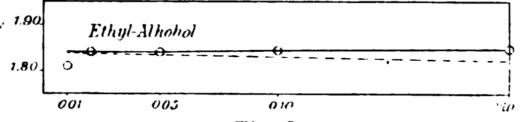


Fig. 3.

Der Vergleich dieser Resultate mit denen von 1893[2]) ist lehrreich, und zu diesem Zweck führe ich hier jene früheren Resultate mit an:

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	Korrigierte Zahlen
0·01	0·0172°	1·72	1·74
0·02	0·0351	1·76	1·78
0·04	0·0729	1·82	1·84
0·05	0·0894	1·79	1·81
0·10	0·1825	1·83	1·85
0·16	0·2927	1·83	1·85

Ehe wir auf die Vergleichung selbst eingehen, müssen wir uns erinnern, dass die Lösung von 1893 bekanntlich 1% zu schwach war (vgl. die Note auf S. 517. l. c.). Unter Anwendung dieser Korrektion auf die Reihe erhalten wir die in der letzten Spalte der Tabelle stehenden Werte. Die Werte bei $m = 0{\cdot}16$, $m = 0{\cdot}10$ und $m = 0{\cdot}04$ sind identisch mit denen in der neuen Reihe. Die Werte bei $m = 0{\cdot}01$, $m = 0{\cdot}02$ und $m = 0{\cdot}05$ sind niedriger als die neuen. Diese Vergleichung der beiden Reihen liefert uns eine sehr auffällige Bestätigung der Schlussfolgerung, zu der wir in Bezug auf den Fehler kamen, der sich bei der früheren Arbeit infolge des Einpackens des ganzen Ther-

[1]) Ephemeris **2**, 541.

[2]) Wied. Ann. **51**, 500.

mometers in Eis, wenn es ausser Gebrauch war, einstellte. Der Nullpunkt wird dadurch gleichmässig zu niedrig gemacht, und die Kurve der Molekularerniedrigung, die sich in der Region grösserer Konzentration als gerade erwies, neigt sich erheblich nach unten in der Region grosser Verdünnung, wo sich der Fehler im Nullpunkt am meisten bemerklich macht. Ein zweiter wichtiger Umstand erscheint in dem sehr eigentümlichen Wert für $m = 0{\cdot}04$. In der Arbeit von 1893 wird diese Beobachtung als unrichtig angesehen, nur weil sie so ganz ohne Zusammenhang mit der übrigen Reihe ist, und ich war zu der Annahme eines bis zu 0·0015° betragenden Fehlers gezwungen, eines Fehlers, den ich — abgesehen von dieser einen Beobachtung — nirgends zugeben konnte.

Nunmehr scheint es aber, dass gerade diese Beobachtung die einzige richtige in der Region extremer Verdünnung war. Zu jener Zeit erforderten die Beobachtungen im allgemeinen einen ganzen Tag zur Bestimmung des Nullpunktes des Thermometers und des Gefrierpunktes einer gegebenen Lösung, so dass man leicht der Ansicht sein kann, dass diese vereinzelte Bestimmung unter derartigen Umständen stattfand, dass sie sich dem Einfluss der gewöhnlichen Fehlerquelle entzog.

Wie beim Methylalkohol lässt sich das Resultat graphisch am besten durch eine gerade Linie darstellen, woraus sich ergiebt — wenn man Fehler in jedem Falle von nicht mehr als 0·0003° zugiebt —, dass die Molekulardepression in grösster Verdünnung 1·84 ist und gleichmässig bis zu 1.85 bei $m = 0{\cdot}20$ steigt.

Es ist ausserordentlich wichtig und befriedigend, dass die neuesten Resultate von Raoult[1]) so genau mit diesen Werten übereinstimmen, dass es unmöglich ist, die beiden Reihen, in dem Massstab der vorliegenden Kurven graphisch dargestellt, zu unterscheiden. Obgleich meine Arbeit einige Zeit vor der Veröffentlichung der Resultate von Raoult ausgeführt wurde, war doch Raoult mit derselben unbekannt bis nach der Publikation seiner Arbeit. Die beiden Serien sind also von verschiedenen Beobachtern durchaus unabhängig voneinander gefunden worden, und zwar ohne irgend eine leitende Theorie, und deshalb bestätigen sie einander in ganz auffallender Weise.

Propylalkohol. (27. Februar 1897.)

Die Lösung $m = 1$ wurde durch direktes Abwägen von Kahlbaums Material gewonnen. Das Produkt wurde mehrfach mit Natrium

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 656 (1898).



destilliert, wie es bei Methylalkohol geschah, obgleich nicht mit derselben peinlichen Sorgfalt. Der Siedepunkt des mittleren Teils des Enddestillates war innerhalb 0·1° konstant.

Das spezifische Gewicht dieses Teiles war:

bei 15°: 0·80798,

bei 20°: 0·80406.

Sein Siedepunkt bei 760 mm ist 97·2°.

Wie beim Methylalkohol sind diese Werte viel geringer als die bisher angenommenen, und es ist dies einfach auf die grössere Trockenheit des vorliegenden Produktes zurückzuführen.

Norm. Propylalkohol.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0189°	1·89	0·601	0·01	1·89
0·02	0·0371	1·86	1·201	0·02	1·86
0·05	0·0936	1·87	3·015	0·0502	1·86
0·10	0·1858	1·86	6·050	0·1008	1·84
0·20	0·3723	1·86	12·19	0·2031	1·83

Fig. 4.

In der graphischen Darstellung zeigt sich wiederum eine gerade Linie, und die Fehler, die man bei dieser Voraussetzung annehmen muss, übersteigen nicht 0·0003°.

Die Molekulardepression ergiebt sich als 1·87 bei äusserster Verdünnung und fällt dann gleichmässig auf 1·86 in der Region grösster Konzentration.

Norm. Butylalkohol. (28. März 1897.)

Die Lösung $m = 1$ wurde direkt durch Abwägen von Kahlbaums Material gewonnen. Die mir zur Verfügung stehende Menge war so gering, dass ein Trocknen unmöglich war. Ich nahm daher an, dass 1 % Wasser vorhanden sei, und zog dies beim Abwägen in Betracht. Das spez. Gewicht bei 20° (Mohr-Wage) war 0·8095 ± 0·0002. Ein Versuch, eine später aus derselben Quelle erhaltene Probe zu trocknen, in der Hoffnung, dass eine Kontrollbestimmung des Gefrierpunktes mich in den Stand setzen könne, die ursprüngliche Serie zu korrigieren, missang, da trotz ausserordentlicher Sorgfalt bei den aufeinander folgenden

Destillationen mit Natrium das Produkt keinen innerhalb 5° konstanten Siedepunkt zeigte. Ich kann nirgends finden, dass norm. Butylalkohol je in solcher Reinheit dargestellt worden ist, dass der Siedepunkt konstanter als dies war, und ich gab deshalb den Plan auf, eine Kontrollbestimmung zu machen.

Indessen fand ich, dass das spez. Gewicht des Produktes, nachdem es mit Natrium getrocknet war, bei 20° 0·8082 ist. Wie gross die Fehler in den Werten der verschiedenen Konzentrationen sein mögen, kann ich nicht angeben. Die Thatsache, dass die Resultate mit den übrigen Alkoholserien in Übereinstimmung sind, lässt natürlich in dieser Hinsicht keinen Schluss zu.

Norm. Butylalkohol.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0180°	1·89	0·741	0·01	1·89
0·02	0·0368	1·84	1·482	0·02	1·84
0·05	0·0926	1·85	3·72	0·0503	1·84
0·10	0·1863	1·86	7·47	0·1009	1·85
0·20	0·3722	1·86	15·08	0·2037	1·83

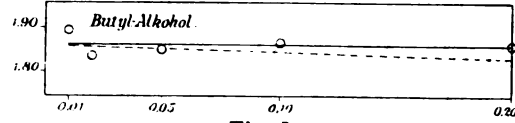


Fig. 5.

Wiederum ist die graphische Darstellung eine gerade Linie. Dieser Schluss erfordert die Annahme eines Beobachtungsfehlers von etwa 0·0003°. Die Molekulardepression in stärkster Verdünnung ist 1·86, und derselbe Wert gilt für alle Konzentrationen.

Amylalkohol. (27. Februar 1897.)

Das ursprüngliche Material war Kahlbaums „Amylalkohol" und ist der gewöhnliche Gärungs-Amylalkohol. Er wurde mit Natrium getrocknet. Das Endprodukt hatte einen innerhalb 1·1° konstanten Siedepunkt. Sein spez. Gewicht war bei 18°: 0·8121. Die Löslichkeit von Amylalkohol in Wasser gestattet nicht die Herstellung der Lösung $m = 0{\cdot}20$, wie sonst.

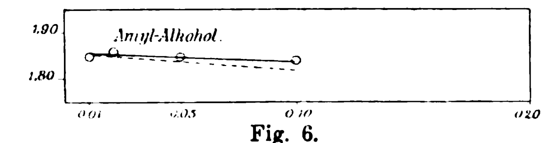


Fig. 6.

Amylalkohol (Gärungs-).

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0185°	1·85	0·883	0·01	1·85
0·02	0·0372	1·86	1·766	0·02	1·86
0·05	0·0926	1·85	4·431	0·0503	1·84
0·10	0·1845	1·845	8·922	0·1013	1·82

Wieder zeigt die graphische Darstellung eine gerade Linie, ohne irgend beträchtliche Fehler in einer Beobachtung. Die Molekulardepression in äusserster Verdünnung ist 1·86 und fällt auf 1·84 bei $m = 0{\cdot}10$.

Glycerin. (13. Februar 1896.)

Die Lösung $m = 1$ wurde mit Hilfe von Gerlachs Tabellen des spez. Gewichts dargestellt.

Glycerin.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0186°	1·86	0·922	0·01	1·86
0·02	0·0372	1·86	1·845	0·02	1·85
0·05	0·0929	1·86	4·622	0 0502	1·85
0·10	0·1869	1·87	9·280	0·1008	1·85
0·20	0·3758	1·88	18·69	0·2031	1·85

Fig. 7.

Die graphische Darstellung zeigt eine gerade Linie, und es erfordert dies keine merkbaren Fehler. Die Molekulardepression ist 1·86 bei äusserster Verdünnung und steigt auf 1·88 bei $m = 0{\cdot}20$.

Traubenzucker. (22. Februar 1896.)

Das Material stammte von Merck & Co., entsprach aber nicht der Etikette inbezug auf Trockenheit, und deshalb wurde eine annähernde Lösung $m = 1$ nach Gewicht gemacht und dann mit Hilfe der Tabellen von Fresenius[1]) korrigiert. Das spez. Gewicht der annähernden Lösung war 1·0664, und demnach war sie nach jenen Tabellen um 1·66 % zu schwach. Die Konzentrationen in Spalte m sind um diesen Betrag korrigiert.

[1]) Zeitschr. für anorg. Chemie 22, 454.

Es wurde gefunden, dass die wirkliche Lösung $m = 1$, hergestellt aus **Kahlbaums** fein krystallinischem Material nach Befreiung von den vorhandenen Spuren von Wasser durch sorgfältiges Trocknen, bei 71·5° ein spez. Gewicht von 1·0684 und bei 18·4° von 1·0669 hat. Dies stimmt so nahe mit **Fresenius'** Tabellen überein, dass ich dieselben ohne Bedenken annahm.

Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·0098	0·0185°	1·88	1·774	0·0098	1·88
0·0197	0·0363	1·84	3·559	0·0198	1·84
0·0492	0·0916	1·86	8·927	0·0496	1·85
0·0983	0·1850	1·88	17·95	0·0997	1·86
0·197	0·3745	1·90	36·30	0·2016	1·86

Fig. 8.

Die graphische Darstellung ist eine gerade Linie, wodurch die Annahme von experimentellen Fehlern bis zu 0·0004° nötig wird. Die Molekulardepression ist 1·85 in äusserster Verdünnung und steigt auf 1·90 bei $m = 0·30$.

Rohrzucker. (7. März 1897.)

Die Lösung $m = 1$ wurde bereitet durch direktes Abwägen von sorgfältig ausgewählten Krystallen von Kandiszucker. Diese wurden pulverisiert und über Schwefelsäure getrocknet. Die Lösungen wurden unmittelbar vor der Beobachtung ihres Gefrierpunktes gemacht.

Rohrzucker.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0187°	1·87	3·432	0·01	1·87
0·02	0·0378	1·89	6·879	0·0201	1·88
0·05	0·0947	1·89	17·31	0·0506	1·87
0·10	0·1918	1·92	34·96	0·1022	1·88
0·20	0·3960	1·98	71·60	0·2093	1·89

Fig. 9.

Auch hier bildet die graphische Darstellung eine gerade Linie, wenn man einen Fehler von 0·0004 bei $m = 0·02$ annimmt. Die Molekulardepression in äusserster Lösung ist 1·86; sie steigt schnell auf 1·98 bei $m = 0·20$.

Vergleicht man diese Resultate mit der Serie von 1892, so scheint es, dass — abgesehen von der Abwärtsbiegung in der Region äusserster Verdünnung, die alle die früheren Reihen zeigten — das neue Ergebnis genau 1°/₀ höher ist als das alte. Die Lösungen waren indessen nicht von derselben Stärke, wie sich aus ihrem spezifischen Gewicht ergiebt. So hat die Lösung ($m = 1$ bei 17·5°) ein spezifisches Gewicht von 1·1294 bei 18°. Die im Jahre 1892 benutzte Lösung ($m = 1$ bei 4°) hatte bei 18° ein spezifisches Gewicht von 1·1285[1]). Wenn wir also die Tabellen des spezischen Gewichts in Kohlrauschs Leitfaden, 8. Aufl., benutzen, war die alte Lösung um 0·6°/₀ schwächer wie die jetzige. Dann aber sind die beiden Reihen parallel und differieren um 0·4°/₀, ein Unterschied, der wahrscheinlich geringer ist, als die experimentellen Fehler der Methode.

Die neuesten von Raoult[2]) gefundenen Werte sind genau parallel zu diesen Resultaten, wenn sie nach einer gleichen Definierung der Grammmolekularlösung berechnet werden, sind aber 1°/₀ höher. Diese Übereinstimmung, obgleich es keine volle Indentität ist, wie beim Äthylalkohol, ist nichtsdestoweniger ebenso auffallend, da die beiden Reihen darin mit einander übereinstimmen, dass sie ein gleichmässiges Ansteigen des Wertes der Molekulardepression mit dem Zunehmen der Konzentration zeigen. Man muss dabei bemerken, dass die Resultate von Raoult sich durch eine gerade Linie ausdrücken lassen, ohne die geringste Spur eines Fehlers, ausser bei $m = 0·03$, wo er 0·0003° beträgt. Es ist zu bedauern, dass er Lösungen von stärkerer Verdünnung als $m = 0·03$ nicht untersuchte, da seine Methode dies offenbar rechtfertigen würde.

Die beiden Reihen sind graphisch in der beistehenden Figur dargestellt, wobei m die Zahl der Grammmoleküle per 1000 g Wasser bedeutet (m' in den Tabellen).

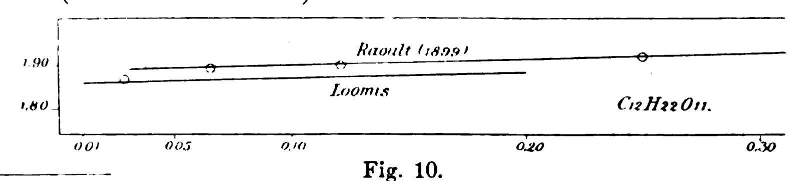


Fig. 10.

[1]) Der publizierte Wert war 1·1286, derselbe wurde aber ohne Beachtung der Luftverdrängung berechnet, was dagegen jetzt geschehen ist.

[2]) Diese Zeitschr. 27, 617 (1898).



Mannit. (3. Juni 1899.)

Die Lösung $m = 1$ wurde durch Abwiegen von Mercks Material — nach Trocknen bei 100° bis zu einem konstanten Gewicht — gemacht.

Mannit.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0185°	1·85	1·821	0·01	1·85
0·02	0·0371	1·86	3·656	0·0201	1·85
0·05	0·0931	1·86	9·169	0·0504	1·85
0·10	0·1874	1·87	18·44	0·1013	1·85
0·20	0·3807	1·90	37·33	0·2061	1·85
0·50	0·9835	1·97	96·92	0·5323	1·85

Fig. 11.

Das Resultat ist wieder eine gerade Linie, wenn ein Fehler von 0·0005° in der Beobachtung bei $m = 0·10$ und $m = 0·20$ angenommen wird. Die Molekulardepression ist 1·86 bei äusserster Verdünnung. Es muss bemerkt werden, dass die Resultate im vorliegenden Falle durch eine nach oben leicht konvexe Kurve ausgedrückt werden und einen Wert von 1·84 in äusserster Verdünnung geben würden. Ich bin aber der Ansicht, dass dies der Verteilung der experimentellen Fehler zuzuschreiben ist, trotz der Thatsache, dass ein Fehler von 0·0005° zugelassen werden muss, um die Resultate in einer geraden Linie auszudrücken.

Aceton. (2. Januar 1899.)

Die Lösung $m = 1$ wurde aus Kahlbaums „Aceton aus der Bisulfitverbindung" durch Benutzung von Squibbs Tabellen des spez. Gewichts dargestellt.

Aceton.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0185°	1·85	0·580	0·01	1·85
0·02	0·0372	1·86	1·163	0·02	1·86
0·05	0·0932	1·86	2·914	0·0502	1·86
0·10	0·1846	1·85	5·851	0·1008	1·83
0·20	0·3706	1·85	11·78	0·2030	1·83
1·00	1·914	1·91	62·22	1·072	1·79

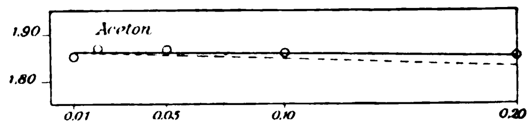


Fig. 12.

Es ist nicht möglich, die ganze Reihe durch eine gerade Linie darzustellen: am besten lassen sich die Resultate durch eine Kurve ausdrücken, deren konvexe Seite nach unten liegt, die bei 1·86 in stärkster Verdünnung beginnt und in der Region zwischen $m = 0{\cdot}01$ und $m = 0{\cdot}20$ fast gerade verläuft. Die bei dieser Annahme zuzulassenden Fehler sind unmerklich, während eine gerade Linie Fehler von 0·001° bei $m = 0{\cdot}20$, und von 0·0007 bei $m = 0{\cdot}05$ voraussetzen würde. Die Molekulardepression ist wieder 1·86 in stärkster Verdünnung, und steigt auf 1.91 bei $m = 1$.

Chloralhydrat. (2. Januar 1899.)

Die Lösung $m = 1$ wurde aus Kahlbaums Material durch Abwägen bereitet, nachdem es Schwefelsäure ausgesetzt gewesen war. Die gepulverten Krystalle sind flüchtig, und es ist unmöglich, die Probe auf ein konstantes Gewicht zu bringen.

Chloralhydrat.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0186°	1·86	1·655	0·01	1·86
0·02	0·0373	1·87	3·318	0·0201	1·86
0·05	0·0924	1·85	8·315	0·0503	1·84
0·10	0·1875	1·87	16·70	0·1009	1·86
0·20	0·3760	1·88	33·66	0·2035	1·85
1·00	2·050	2·05	182·4	1·103	1·86

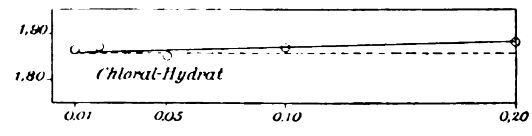


Fig. 13.

Die graphische Darstellung der ganzen Reihe zeigt, dass sich die Resultate nicht in einer geraden Linie ausdrücken lassen, es sei denn, dass man bei $m = 0{\cdot}10$ und $m = 0{\cdot}20$ Fehler von mehr als 0·001° annimmt. Da ich hierzu nicht berechtigt bin, muss ich sagen, dass auch hier eine gebogene Linie, leicht konvex auf der unteren Seite und teilweis gerade in der Region zwischen $m = 0{\cdot}01$ und $m = 0{\cdot}20$, die Re-

sultate am besten wiedergiebt. Der für diese Folgerung anzunehmende Fehler beträgt 0·0005° bei der Beobachtung für $m = 0·05$. Die Molekulardepression ist 1·86 in äusserster Verdünnung und steigt auf 2·05 bei $m = 1$.

Anilin. (28. Januar 1899.)

Kahlbaums Material wurde zweimal mit Natrium destilliert und in eine Lösung $m = 0·20$ durch Abwägen verwandelt. Das spez. Gewicht des Anilins nach dem Destillieren war bei 15° 1·0260,
bei 20° 1·0215.

Anilin.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0185°	1·85	0·931	0·01	1·85
0·02	0·0372	1·86	1·867	0·0201	1·85
0·05	0·0914	1·83	4·681	0·0503	1·82
0·10	0·1811	1·81	9·407	0·1011	1·79
0·20	0·3549	1·77	18·97	0·2038	1·74

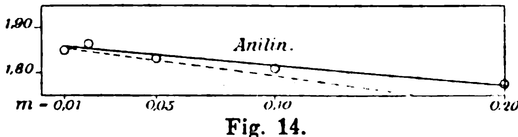


Fig. 14.

Die Resultate liegen in einer geraden Linie, mit einem anzunehmenden Fehler von 0·0005 bei $m = 0·05$. Die Molekulardepression ist 1·86 in äusserster Verdünnung und fällt schnell auf 1·77 bei $m = 0·20$.

Äther. (3. Januar 1899.)

Squibbs „absoluter Äther" wurde zweimal mit Natrium destilliert. Danach wirkte das Trockenmittel nicht mehr auf ihn. Sein spez. Gewicht bei 15° war 0·7193, und sein Siedepunkt lag bei 34·3° bei 760 mm. Diese Werte sind viel niedriger als die bisher für diese Konstanten angenommenen, abgesehen davon, dass das spez. Gewicht von Squibbs[1]) bei 15° als 0·7189 gefunden wurde.

Äther, $(C_2H_5)_2O$.

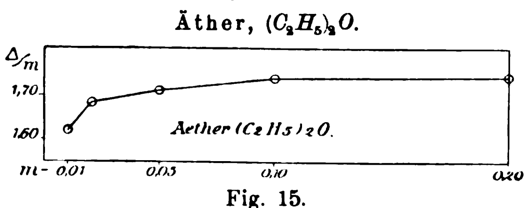


Fig. 15.

[1]) Ephemeris 2, 678.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0162°	1·62	0·741	0·01	1·62
0·02	0·0336	1·68	1·486	0·0201	1·67
0·05	0·0856	1·71	3·724	0·0503	1·70
0·10	0·1734	1·73	7·486	0·1011	1·72
0·20	0·3468	1·73	15·10	0·2038	1·70

Die graphische Darstellung ist eine gebogene Linie, mit einer ausgesprochenen Konvexität oben. Die Molekulardepression in äusserster Verdünnung kann nur durch sehr unsichere Extrapolation erhalten werden, die etwa den Wert 1·50 ergiebt. Sie wird mit dem Wert 1·73 konstant bei $m = 0·10$.

Allgemeine Betrachtungen.

Es ist wohlbekannt, wie van't Hoff nachgewiesen hat, dass der Gefrierpunkt einer Lösung irgend eines Nicht-Elektrolyten in irgend einem Lösungsmittel theoretisch durch die Formel:

$$\Delta = \frac{0·002\, T^2}{\lambda} \cdot \frac{G}{M}$$

berechnet werden kann.

Hier bezeichnet Δ die Differenz zwischen dem bekannten Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels und dem der gegebenen Lösung. T ist die absolute Gefrierpunktstemperatur des Lösungsmittels, während λ seine Schmelzwärme ist. G bezeichnet die Anzahl der Gramme des gelösten Körpers per Liter der Lösung, und M ist sein Molekulargewicht. Es ist bequemer, $\frac{G}{M}$ als Anzahl der Grammmoleküle per Liter zu benennen und mit m zu bezeichnen.

Wenn wir also bei einer wässerigen Lösung die von van't Hoff als die wahrscheinlichsten für λ angenommenen Werte anwenden, so erhalten wir für die Erniedrigung des Gefrierpunktes irgend eines Nicht-Elektrolyten:

$$\Delta = \frac{0·002(273)^2}{79} \cdot m.$$

Dementsprechend ist der Wert für die Molekulardepression:

$$\frac{\Delta}{m} = \frac{0·002(273)^2}{79} = 1·89.$$

Dies ist die van't Hoffsche Konstante.

Die älteren Arbeiten von Raoult erstrecken sich auf eine grosse Anzahl organischer Körper. Der Durchschnittswert der Molekularde-



pression der ganzen Serie hat den Wert 1·85 [1]). Indessen enthält die Serie eine grosse Anzahl von organischen Säuren, die bekanntlich Elektrolyte sind. Mit Ausschluss dieser — da wir sie nicht, wie jeder weiss, mit den Nicht-Elektrolyten zusammenstellen können — ist der Wert der Molekulardepression aller von Raoult untersuchten Nicht-Elektrolyten: 1·75, wobei Anilin den Wert 1·53 und Zucker den von 1·93 hat. Jene unrichtige Wiedergabe der Resultate von Raoult findet sich jetzt fast allgemein in der Litteratur, und deshalb mache ich darauf aufmerksam.

Neuere Versuche, die Gültigkeit der van't Hoffschen Konstante zu prüfen, beschränkten sich im wesentlichen auf Äthylalkohol, Zucker und Harnstoff, die leider das unglücklichste Trio bilden, das zu diesem Zweck ausgewählt werden konnte. Denn jedes derselben stellt eine Ausnahme zu der fraglichen Theorie dar. So entspricht z. B. Zucker derselben nur in so verdünnten Lösungen, dass die Schwierigkeit der Bestimmung des Gefrierpunktes ausserordentlich gross ist, Äthylalkohol entspricht überhaupt nicht der Theorie, während Harnstoff in wässerigen Lösungen so unbeständig zu sein scheint, dass zwei Versuche, die von mir mit dieser Verbindung im Jahre 1893 gemachten Experimente zu wiederholen, resultatlos verliefen. Aus diesem Grunde fehlen Resultate für Harnstoff in der vorliegenden Arbeit.

Besprechung der vorliegenden Resultate.

Durch die Ergebnisse der Versuche ist nachgewiesen, dass eine grosse Zahl ganz verschiedener Verbindungen in äusserster Verdünnung alle genau denselben Wert für die Molekulardepression zeigen, nämlich 1·86. Diese bemerkenswerte Reihe besteht aus: *n*-Propylalkohol, *n*-Butylalkohol, Amylalkohol, Glycerin, Aceton, Traubenzucker, Rohrzucker, Mannit und Anilin.

Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel zeigen sich bei:

Methylalkohol	1·82
Äthylalkohol	1·84
Äther	1·50

Diese Ausnahmen werden durch die experimentellen Resultate sicher gelegt; sie sollen weiter unten besprochen werden.

Es bestätigt sich somit die van't Hoffsche Forderung für die Molekulardepression von Nicht-Elektrolyten in grösserer Verdünnung für eine grosse Anzahl von Verbindungen, und zwar mit dem konstanten Werte von 1·86.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^1, 751.

Es muss beachtet werden, dass die von van't Hoff gegebene Formel den Wert 1·89 verlangt: aber der Faktor 0·002, den die Formel enthält, hat sich als zu hoch herausgestellt, und er sollte nach unserer jetzigen Kenntnis 0·00198 sein. Mit Anwendung dieser Korrektion würde der Wert der van't Hoffschen Konstante 1·87 sein, während die vorliegenden experimentellen Resultate ihn auf 1·86 bestimmen. Ich glaube es wird sich ergeben, dass der Wert für λ, nämlich die Schmelzwärme von Eis, der in der Formel auftritt, und den van't Hoff mit 79 als am wahrscheinlichsten annahm, experimentell auf 79·3 anzusetzen ist. Dies ist wenigstens der Betrag, den die experimentellen Thatsachen der vorliegenden Arbeit verlangen, vorausgesetzt, dass man die genaue Gültigkeit der van't Hoffschen Konstante annimmt.

2. Es scheint, dass mit dem Zunehmen der Konzentration die grösste Verschiedenheit in den Werten der Molekulardepression zu Tage tritt. So steigt z. B. bei Rohrzucker die Molekulardepression schnell auf 1·98 bei $m = 0{\cdot}20$; in anderen Fällen zeigt sich nur geringe Änderung, während wieder in anderen, besonders bei Anilin, die Molekulardepression auf 1·77 bei $m = 0{\cdot}20$ fällt.

Die Bedeutung dieser Änderung im Werte der Molekulardepression wird klar, wenn wir uns erinnern, dass die van't Hoffsche Gleichung unter der Annahme abgeleitet ist, dass die gelöste Substanz sich gerade so verhält, als ob sie in dem Zustand eines idealen Gases wäre, mit einem Volumen gleich dem der Lösung. Das heisst, es wird angenommen, dass die Substanz dem Gesetze von Boyle und Gay Lussac genau folgt, nämlich:

$$pv = RT.$$

Dies thut nun aber kein bekanntes Gas genau. Die bekannte, von van der Waals eingeführte Korrektion, wobei der Wert von v so korrigiert wird, dass der von den Molekülen selbst eingenommene Raum in Rechnung gezogen wird, macht bekanntlich das Produkt pv fast konstant. Diese Korrektion lässt sich für eine in einem Lösungsmittel gelöste Substanz leicht dadurch einführen, dass man die Konzentration der Lösung nicht in G-Molekülen per 1000 ccm der Lösung ausdrückt, sondern in G-Molekülen per 1000 ccm des Lösungsmittels. Diese Definition ist die Basis des in Spalte 5 jeder Tabelle gegebenen Wertes m'.

Bei einem Blick auf die Tabellen findet man in der Spalte $\frac{\Delta}{m'}$, dass die Molekulardepression bei Methyl- und Äthylalkohol, Glycerin, Dextrose, Mannit und Chloralhydrat konstant geworden ist. Im Licht der

van't Hoffschen Theorie bedeutet dies, dass diese Substanzen in wässeriger Lösung sich genau so verhalten, als befänden sie sich in dem Zustand eines Gases.

In den übrigen Fällen genügt die Anwendung dieser Korrektion zu *m* nicht, um die Molekulardepression für alle Konzentrationen konstant zu machen. Bei Zucker scheint die Korrektion zu klein zu sein, um die Depression konstant zu machen, während sie bei den anderen Fällen hierzu zu gross ist. Die Unzulänglichkeit dieser Korrektion, die Substanzen mit der Forderung, sich wie Gase zu verhalten, in Übereinstimmung zu bringen, ist nur bei Anilin auffallend. Es ist dies der einzige Fall, den ich untersucht habe, wo es möglich erscheint, anzunehmen, dass die Moleküle der gelösten Substanz sich in Molekularaggregate verbinden, die mehr und mehr zahlreich werden im Verhältnis, wie die Konzentration zunimmt. Abnormal ist sicher Anilin in der Region grösserer Konzentration; um so wichtiger ist es, zu beobachten, dass es sich in genauer Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie befindet, wo die Verdünnung extrem ist.

3. Man wird sich erinnern, dass die einzigen Ausnahmen von dem allgemeinen Gesetz, dass die Molekulardepression von Nicht-Elektrolyten in äusserster Verdünnung konstant ist, von Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther gebildet werden. Diese Ausnahmen sind ausgesprochen und können nicht durch die mögliche Annahme von ungewöhnlichen experimentellen Fehlern erklärt werden. Wir müssen weitere experimentelle Kenntnis dieser Substanzen erhalten, bevor wir eine endgültige Erklärung ihres Verhaltens in wässeriger Lösung geben können. Hier gestatte ich mir nur die blosse Andeutung, dass die niedrigen Werte für Methyl- und Äthylalkohol mehr als wahrscheinlich auf die Thatsache zurückzuführen sind, dass sie schnell aus ihren wässerigen Lösungen verdunsten. Um diese Vermutung zu bestätigen, unternahm ich es, das Verhalten von Äther zu dieser Beziehung zu untersuchen. Die Resultate stellten dies nun auch fest, zeigten aber eine weitere Schwierigkeit, nämlich die Werte der Molekulardepression nahmen nicht gleichmässig mit der Zunahme der Konzentration zu resp. ab, wie es bei anderen Verbindungen der Fall ist, sondern die Änderung findet nach einem viel komplizierterem Gesetze statt. Dies zeigt sich am besten in der graphischen Darstellung. Ich habe keine Erklärung dafür.

4. Ehe wir die Diskussion der Resultate schliessen, müssen wir auf die wichtige Beziehung hinweisen, die sie zu den vom Verfasser gefundenen Werten für die Molekulardepression von einer grossen An-

zahl von organischen Elektrolyten haben. Im allgemeinen sind diese Werte für die Elektrolyte etwa 2 % niedriger als die Dissociationstheorie von Arrhenius erklären konnte. Bei der Vergleichung der experimentellen Resultate mit den Forderungen dieser Theorie spielt die van't Hoffsche Konstante eine fundamentale Rolle, und ich habe für sie stets den Wert von 1·89 als den theoretisch wahrscheinlichsten angenommen. Nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit erscheint es aber, als ob dieser Wert um 1·6 % zu hoch ist. Wenden wir nun den neuen Wert an, nämlich 1·86, so ergiebt sich, dass die sehr grosse Anzahl von Elektrolyten, die der Verfasser untersucht hat, in volle Übereinstimmung mit jener wichtigen Verallgemeinerung von Arrhenius gebracht wird.

Zusammenfassung.

1. Die vom Verfasser im Jahre 1893 eingeführte Methode, den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen zu bestimmen, erfüllt, wie sich gezeigt hat, die Grundbedingung jeder exakten Kryoskopie, dass die Konvergenztemperatur des Apparates mit dem wahren zu beobachtenden Gefrierpunkt übereinstimmen muss.

2. In der früheren Handhabung der Methode ist eine Fehlerquelle entdeckt worden. Dieser Fehler entstand aus der Thatsache, dass das Thermometer, um es ausser Gebrauch auf der Temperatur von 0° zu halten, gänzlich in Eis gepackt wurde. Jetzt wissen wir, dass nur der untere Teil so behandelt werden darf, während der obere Teil stets auf Zimmertemperatur zu halten ist. Dieser Fehler erklärt die geringe Abwärtsbiegung der Kurven in der graphischen Darstellung der früheren Resultate für die Nicht-Elektrolyte.

3. Die Methode wurde angewandt, um die Molekulardepression einer grossen Anzahl anderer Nicht-Elektrolyte in wässeriger Lösung zu finden. Es ergab sich, dass die van't Hoffschen Konstante in allen Fällen durchaus bestätigt wurde, mit Ausnahme von Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther. Der experimentelle Wert wurde zu 1·86 gefunden.

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass die wenigen übrigen Nicht-Elektrolyte, die vor der Ableitung einer allgemeinen Schlussfolgerung in Bezug auf die Gültigkeit der van't Hoffschen Konstante noch zu untersuchen sind, bei der nächsten passenden Gelegenheit in Angriff genommen werden sollen. Es ist zu hoffen, dass die weiteren daraus sich ergebenden Erfahrungen die bereits entdeckten Ausnahmen aufklären werden.

Princeton University, 5. Juli 1899.

Zur Frage
nach dem Zersetzungspunkt wässeriger Lösungen.

Von

A. Gockel.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Favre[1]) macht in seinen Untersuchungen über die thermischen Wirkungen des galvanischen Stromes auf einen für die damaligen Anschauungen schwer zu erklärenden Vorgang aufmerksam. Er fand, dass der Strom, welchen fünf hintereinander geschaltete Smee-Elemente lieferten, hinreichte, um eine wässerige Lösung von Kaliumsulfat zu zersetzen, obwohl die dem letzteren Prozess entsprechende Wärmetönung nach seiner Rechnung 104000 Kal., die durch die Auflösung des Zinks in den fünf Smee-Elementen gelieferte Wärme dagegen nur $5 \times 15000 = 75000$ Kal. betrug.

Favre zog daraus den Schluss, dass sekundäre Reaktionen im Voltameter die Energie der den Zersetzungsstrom liefernden Säule zu vergrössern suchten. v. Helmholtz[2]) hat dann zuerst einen derartigen die Elektrolyse unterstützenden Prozess theoretisch sowohl als experimentell verfolgt. Der genannte Forscher zeigte, dass als Mass der bei der Zersetzung verdünnter Schwefelsäure zu leistenden Arbeit nicht etwa die Verbindungswärme von H_2 und O, als Produkte der Elektrolyse, aufgefasst werden darf, sondern dass hierfür der Überschuss der freien Energie des entstehenden Knallgases über die des Wassers massgebend ist, eine Grösse, die ihrerseits in hohem Grade von dem herrschenden Druck abhängt. v. Helmholtz kam so zu dem Schlusse, dass die elektrolytische Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure durch um so kleinere elektromotorische Kräfte würde geschehen können, je kleiner die Mengen der in der Nähe der Elektroden aufgelösten Mengen H und O seien, ja dass sogar keine andere untere Grenze als Null für die kleinste elektromotorische Kraft bestehe, die vollkommen gasfreies

[1]) Compt. rend. **73**, 767.

[2]) Wissenschaftliche Abhandlungen **3**, 92.

angesäuertes Wasser zersetzen könne. Es hat ferner Sokolow[1]) durch direkte Versuche nachgewiesen, dass die Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure durch beliebig kleine elektromotorische Kräfte stattfindet, und dass schon durch Kräfte unter einem Volt Gase von leicht messbarem Druck entwickelt werden. Sokolow folgert aus seinen Untersuchungen, dass der Elektrolyse bei kleinen elektromotorischen Kräften Hindernisse entgegenstehen. Er glaubt, dass von der Oberfläche der Elektrode Adsorptionskräfte ausgehen, welche die ausgeschiedenen Gase festhalten und ihre Diffusion in das Innere der Lösung verhindern. Ein strenger Beweis für die Existenz solcher Kräfte ist aber nicht erbracht worden. Würden solche Kräfte aber nicht existieren, dann müssten nach der Auffassung von Sokolow schon elektromotorische Kräfte, die geringer sind als ein Volt, eine lebhafte sichtbare Wasserzersetzung bewirken. Indessen sind gegen die Auffassung Sokolows Bedenken geäussert worden, und es ist die Frage offen geblieben, ob nicht eine über Null gelegene untere Grenze doch existiere für die elektromotorische Kraft, die nötig ist zum Eintritt einer chemischen Umsetzung im Inneren der Lösung. Wenn eine solche Grenze nicht existiert, dann würde sie wohl auch für die Abscheidung der Ionen an einer Elektrode nicht existieren für den Idealfall, dass jede chemische oder physikalische Einwirkung auf die primären Zersetzungsprodukte von seiten der Elektroden, des Lösungsmittels oder der umgebenden Luftschicht ausgeschlossen ist. Ein derartiger Idealfall lässt sich nicht verwirklichen für Lösungen aller Art, weil hier die Wirkungen des Lösungsmittels niemals ausgeschlossen werden können, er existiert aber nach Versuchen, die ich später zu veröffentlichen gedenke, auch da nicht, wo man ihn vielleicht noch am ersten suchen könnte, nämlich bei der Elektrolyse geschmolzener oder fester Salze.

Indessen hat Le Blanc[2]) geglaubt, aus der von Nernst entwickelten Theorie des galvanischen Elementes die Folgerung ziehen zu dürfen, dass es, unangreifbare Elektroden vorausgesetzt, für eine wässerige Lösung von gegebener Konzentration und Temperatur, eine bestimmte elektromotorische Kraft gäbe, die gerade die Ausscheidung der Ionen bewirke. Diese untere Grenze der zur Zersetzung eines bestimmten Elektrolyten nötigen elektromotorischen Kraft betrachtet Herr Le Blanc als das Mass der Intensität, mit der unter den gegebenen Umständen die nach der modernen Theorie der Lösungen vorhandene Elektrizitätsmenge an dem Ion haftet. Im direkten Gegensatze zu

---

[1]) Wied. Ann. 58, 209 (1896). [2]) Diese Zeitschr. 8, 299 (1891).

Le Blanc zieht Arons[1]) aus seinen Beobachtungen an polarisierten Platinspiegeln den Schluss, dass die Intensität, mit welcher diese Energie an den Ionen hafte, für die einzelnen Ionen eine verschiedene sei, und dass demgemäss selbst bei Anwendung der schwächsten elektromotorischen Kräfte einzelne Ionen in der Lage wären, ihre Ladung abzugeben und in freiem Zustande aufzutreten. Ob die Ausscheidung der Ionen der Beobachtung direkt zugänglich ist, hängt dann aber von den verschiedensten Umständen, wie Okklusionsfähigkeit der Elektroden, Absorptionsfähigkeit des Lösungsmittels, Geschwindigkeit der Konvektion, ab. Wir müssen also wohl unterscheiden, worauf auch schon v. Helmholtz hingewiesen hat, zwischen dem Eintreten der Zersetzung und dem Sichtbarwerden der Zersetzungsprodukte. Den letzteren Punkt festzustellen, hat ein sehr geringes Interesse. Le Blanc hat daher ganz recht, wenn er bemerkt, eine Entscheidung zwischen der von ihm vertretenen Ansicht, wonach zum Eintritt der Zersetzung im Inneren der Lösung ein bestimmtes Minimum der elektromotorischen Kraft nötig sei, und der Aronsschen Hypothese, nach der eine solche untere Grenze nicht existiere, könne nur das Galvanometer geben. Bildet man einen Stromkreis aus einer beliebig zu vergrössernden elektromotorischen Kraft, einem Galvanometer und einer Zersetzungszelle, so wird, wenn die Annahme von Arons richtig ist, bei langsamer Steigerung der elektromotorischen Kraft der Ausschlag des Galvanometers allmählich wachsen; existiert dagegen eine untere Grenze der zur Zersetzung nötigen elektromotorischen Kraft, so werden unterhalb derselben die Ausschläge des Galvanometers sehr klein sein, oberhalb derselben aber rasch wachsen.

Le Blanc[2]) suchte nun in einer grösseren Arbeit nachzuweisen, dass ein solcher Sprung in den Ausschlägen des Galvanometers wirklich existiere. An der Deutung seiner Versuche hat aber Wiedeburg[3]) eine meines Erachtens berechtigte Kritik geübt. Wiedeburg ist der Ansicht, dass der Übergang von den sehr kleinen Werten der Stromstärke zu den grossen allmählich stattfinde derart, dass die Kurve, welche die elektromotorischen Kräfte zur Abscisse und die am Galvanometer abgelesenen Werte der Stromstärke zur Ordinate habe, zwar aus zwei nahezu geradlinigen Teilen bestehe, einem sehr flach gelegenen und einem sehr steilen, die aber durch ein stetig gekrümmtes Kurvenstück verbunden seien. Wenn Le Blanc bei Anwendung schwacher

[1]) Wied. Ann. **41,** 473 (1890).

[2]) Diese Zeitschr. l. c. u. **12,** 333 (1893).

[3]) Diese Zeitschr. **14,** 174 (1894); vergl. auch Arrhenius, Diese Zeitschr. **11,** 805 (1893).



elektromotorischer Kräfte kein der Steigerung der elektromotorischen Kraft entsprechendes Anwachsen der Stromstärke bemerkte, so rührt dies nach Wiedeburgs Auffassung von der Unempfindlichkeit des von Le Blanc benutzten Galvanometers her, das für schwache Stromstärken kleine Unterschiede nachzuweisen nicht gestattete. Dass der Zersetzungspunkt, d. h. diejenige elektromotorische Kraft, die gerade noch einen dauernden Strom erzwingen soll, aus der erwähnten Kurve manchmal schwer zu entnehmen sei, giebt Le Blanc selbst zu.

Die von Wiedeburg erhobenen Einwendungen gegen das von Le Blanc angewandte Verfahren scheinen indessen nicht allseitig als stichhaltig anerkannt worden zu sein. Wenigstens hat neuerdings Herr Nernst durch seine Schüler[1]) den „Zersetzungspunkt" verschiedener Elektrolyte nach dem von Le Blanc angewandten Verfahren in seinem Laboratorium bestimmen lassen. Da mich anderweitige Untersuchungen ebenfalls zu der Ansicht führten, dass eine untere Grenze für die zur Elektrolyse einer Verbindung nötige elektromotorische Kraft nicht existiere, so hielt ich es angesichts der weittragenden Schlüsse, welche die genannten Forscher vor allem über die Natur der primären Zersetzungsprodukte einer Lösung zogen, für angebracht, die gegen das Verfahren von Le Blanc erhobenen Einwände einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Meine Untersuchungsmethode war folgende: Zwei Akkumulatoren wurden geschlossen durch zwei Rheostaten von je 11000 Ohm Widerstand, auf bekannte Weise konnte dann von einem dieser Kasten unter Konstanthaltung des gesamten eingeschalteten Widerstandes jede beliebige elektromotorische Kraft von 0·01 bis 4 Volt abgezweigt werden. Der Zweigstrom wurde gebildet durch die Voltameterzelle, ein Galvanometer nach Du Bois und Rubens und einen Kommutator, der auch gleichzeitig als Stromschlüssel diente. Die an den Enden des Zweigstromes herrschende Spannung wurde bestimmt mit Hilfe eines Westonschen Normalvoltameters, das noch 0·002 Volt sicher abzulesen gestattete. Der Spannungsabfall im Galvanometer konnte bei dem kleinen Widerstand dieses Instrumentes, je nach der Schaltung 5—80 Ohm, und der geringen Stromintensität — es wurden im Maximum 10^{-6} Amp beobachtet — meistenteils vernachlässigt werden. Wenn es sich aber einmal bei besonders starken Strömen als notwendig erwies, wurde an der am Voltameter abgelesenen elektromotorischen Kraft die

[1]) Glaser, Elektrochem. Zeitschr. **4**, 374 (1897/98). — Wohlwill, Elektrochemische Zeitschr. **5**, 52 (1898/99). — Bose, Elektrochem. Zeitschr. **5**, 153 (1898/99). — Garrard, Elektrochem. Zeitschr. **6**, 214 (1899/1900).

entsprechende Korrektion angebracht. Ebenso wurde f bezüglich der Korrektur für iw in der Zersetzungszelle verfahren. Bei der grössten von mir benutzten Empfindlichkeit des Galvanometers entsprach ein Skalenteil einem Strom von 10^{-9} Amp. Die Empfindlichkeit noch weiter zu steigern, verbot die Rücksicht auf die Konstanthaltung des Nullpunktes. Übrigens genügte bei dem geringen Widerstande des Galvanometers diese Empfindlichkeit auch, um schon bei Anwendung elektromotorischer Kräfte von einigen Hundertstel Volt gut messbare Ausschläge zu erhalten. Durch Verschieben des Richtmagneten und der Rollen, sowie durch Anbringen von Nebenschlüssen konnte die Empfindlichkeit beliebig verringert werden. Ich arbeitete stets mit der grössten zulässigen Empfindlichkeit und verringerte dieselbe nur, wenn der Ausschlag des Galvanometers sich den Grenzen der Skala näherte. Bei jeder Änderung der Empfindlichkeit wurde diese Grösse von neuem bestimmt. Um die Resultate bequem vergleichbar zu machen, sind in den nachfolgenden Tabellen die beobachteten Stromstärken stets in Milliampères ausgedrückt.

Wiedeburg und Oberbeck[1]) folgern aus theoretischen Betrachtungen, dass der bei Anwendung schwacher elektromotorischer Kräfte entstehende Strom besteht aus einem schnell ablaufenden Stromstoss und einem konstanten Reststrom. Ich habe diese Betrachtung durch meine Versuche nicht bestätigen können. Wohl geht der im ersten Augenblick erhaltene Strom zuerst rasch, dann langsamer zurück, aber die Abnahme der Stromstärke ist nicht sprunghaft, sondern geht allmählich, wenn auch anfangs mit grösserer Geschwindigkeit, vor sich; einen konstanten Reststrom habe ich nicht beobachten können. Auch wenn der polarisierende Strom stundenlang geschlossen blieb, wurde der resultierende Galvanometerausschlag nicht konstant, sondern näherte sich, wie es scheint, nur asymptotisch einem Grenzwert. Es hat ja auch schon v. Helmholtz[2]) konstatiert, dass es viele Tage dauern kann, bis bei konstant gehaltener elektromotorischer Kraft der stationäre Zustand des Stromes sich ausbildet. Die Wahl des Zeitpunktes, in dem man die Stärke des das Voltameter durchfliessenden Stromes bestimmen will, ist daher ganz der Willkür anheimgegeben. Damit man vergleichbare Resultate erhält, ist es nur nötig, dass man die Ablesungen gleich viel Minuten nach Schluss des Stromes macht. Glaser beobachtete eine halbe, ein oder zwei Minuten nach Stromschluss; er fand, dass der Charakter der Kurven, welche die Abhängigkeit der Stromstärke von der polarisierenden elektromotorischen Kraft angeben, in allen drei Fällen derselbe war.

[1]) Wied. Ann. **63**, 33 (1897).

[2]) Wissenschaftliche Abhandlungen **3**, 107.

Ich zog es vor, die Stärke des Stromes erst drei Minuten nach Schluss desselben zu bestimmen, weil erst nach Ablauf dieser Zeit die Abnahme des Galvanometerausschlages so langsam geworden war, dass kleine Fehler in der Zeitbestimmung auf das Resultat keinen merkbaren Einfluss hatten. Da ich die Absicht hatte, nachzuweisen, dass auch bei Anwendung elektromotorischer Kräfte, die weit unter dem sogenannten Zersetzungspunkt liegen, ein dauernder Strom zustandekommt, so wäre es richtiger gewesen, abzuwarten, bis die Stromstärke annähernd konstant geworden. Unter diesen Umständen hätte aber jede Beobachtungsreihe Wochen erfordert. Ein derartiger Zeitaufwand war unnötig, nachdem ich mich einige Male überzeugt hatte, dass auch bei Anwendung elektromotorischer Kräfte von wenigen Hundertstel Volt selbst nach tagelangem Schluss die Stromstärke niemals auf Null sank.

Le Blanc verfuhr bei seinen Versuchen in der Weise, dass er rasch hintereinander immer höhere elektromotorische Kräfte in Teilen von 0·2 bis 0·3 Volt einschaltete. Die Nadel des von ihm benutzten unempfindlichen Galvanometers kehrte anfangs rasch wieder in ihre Ruhelage zurück. Schaltete Le Blanc dann die letzten 0·3 Volt unterhalb des Zersetzungspunktes ein, so machte die Nadel einen Ausschlag von 10 bis 40 mm, um wiederum bis auf wenige mm in die ursprüngliche Ruhelage zurückzukehren. Von diesem Punkte, resp. von der letzten oder vorletzten Einschaltung ab begann nun Le Blanc, die höheren elektromotorischen Kräfte in Zwischenräumen von 0·02 bis 0·03 Volt einzuschalten. Die Lage des Fadenkreuzes las er eine Minute nach Stromschluss ab. Zwischen den einzelnen Beobachtungen gönnte er, wie er sagt, dem Galvanometer eine längere Ruhe, bis das Fadenkreuz eine feste Lage angenommen hatte, die, solange die von ihm als Zersetzungspunkt bezeichnete elektromotorische Kraft nicht erreicht war, von der Ruhelage 0—15 mm verschieden war. Glaser[1]) macht bezüglich des Intervalles, in dem die einzelnen Beobachtungen vorzunehmen sind, folgende Bemerkung: „Es empfiehlt sich beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen zwischen zwei Ablesungen etwas zu warten und dann die Messungen nach verschiedenen Zeiten vorzunehmen, bei sofortiger Ablesung erhält man immer zu hohe Zahlen". Ich habe dieselbe Wahrnehmung gemacht. Nach Ausschaltung der polarisierenden Batterie liess ich die polarisierte Zelle so lange durch das Galvanometer, dessen Widerstand ja nur sehr gering war, kurz geschlossen, bis das Galvanometer noch höchstens 1—2 Skalenteile Ausschlag gab. Schaltete ich

[1]) l. c. Seite 425.

nun sofort, nachdem dieser Fall eingetreten war, den polarisierenden Strom ein, so erhielt ich einen Ausschlag, der bedeutend höher war, als der, der sich einstellte, wenn ich nach dem Zurückgehen der Nadel in die Nulllage mit dem Einschalten der neuen elektromotorischen Kraft etwa noch 15 Minuten wartete. Bei längerem Zuwarten erwies sich der Ausschlag als noch kleiner. So konnte ich für ein und dieselbe elektromotorische Kraft die verschiedensten Stromstärken erhalten, je nach dem Zeitpunkt, zu dem die Bestimmung gemacht wurde. Soweit es sich um Ausscheidung von Gasen handelt, hat schon v. Helmholtz[1]) eine Erklärung dieser Erscheinung gegeben.

Platin okkludiert in starkem Masse die elektrolytisch abgeschiedenen Gase, besonders den Wasserstoff. Diese okkludierten Gase treten, wenn der polarisierende Strom unterbrochen wird, allmählich wieder an die Oberfläche. Da aber die Potentialdifferenz zwischen dem Platin und der dieses umgebenden Flüssigkeit auf jeden Fall von der Art der Beladung des Platins mit Gas abhängt, so müssen auch die resultierenden Ströme durch den Zustand der Elektrode beeinflusst werden, und zwar wird jede Änderung der Polarisation der Elektrode die Stromstärke umso stärker beeinflussen, je geringer im allgemeinen die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft der polarisierenden Zelle und der elektromotorischen Kraft der Polarisation selbst ist. Auffallenderweise zeigte sich die Stromstärke auch dann von der seit der letzten Unterbrechung verflossenen Zeit, wenn auch in geringerem Masse abhängig, wenn die anodische Polarisation infolge der Grösse der Elektrode vernachlässigt werden konnte und an der Kathode sich ein Metall wie Zink abschied. Obschon die drei Minuten, die der Strom geschlossen blieb, hinreichten, um die kleine Elektrode mit einer deutlich wahrnehmbaren Zinkschicht zu überziehen[2]), so waren die erhaltenen Ströme doch bedeutend schwächer, wenn ich die Elektroden vor jeder Messung durch Behandeln mit Salpetersäure, Abspülen mit destilliertem

---

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen **1**, Seite 904.

[2]) In der Nähe des Punktes, bei dem die sichtbare Ausscheidung von Zink begann, beobachtete ich bei meiner Versuchsanordnung Ströme von mindestens $^1/_{10}$ Milliampère Stärke. Ein solcher Strom von $^1/_{10}$ Milliamp. Stärke scheidet aber in einer Minute 0·00203 mg oder 0·0003 cmm Zink aus. Da meine kleinen Elektroden eine Oberfläche von ca. 10 qmm hatten, so ergab die Ausscheidung in einer Minute schon mindestens eine Zinkschicht von 0·00003 mm Dicke, während die Grenzdicke für die elektromotorische Wirksamkeit einer Zinkschicht $0{\cdot}0_5 3$ mm, also nur $^1/_{10}$ der obigen Grösse beträgt. Dementsprechend trat auch keine auffallende Änderung der Stromstärke mehr ein, wenn der Strom länger als 3 Minuten geschlossen blieb.

Wasser und Ausglühen reinigte. Es hat den Anschein, als ob sich *Zn* leichter an einer Zink- als an einer Platinelektrode ausscheidet. Ähnliche Wahrnehmungen hat ja bereits O. Lehmann gemacht. Es gelang aber auch durch die genannte Behandlung nicht, die Elektroden in einen solchen Zustand zu versetzen, dass die zu verschiedenen Zeiten vorgenommenen Messungen genau dieselben Resultate lieferten. Bose[1]) glaubte konstantere Resultate und schärfer ausgeprägte Zersetzungspunkte dadurch erhalten zu können, dass er die polarisierende elektromotorische Kraft stetig erhöhte. Als variabeln Widerstand, von dem er den polarisierenden Strom abzweigte, benutzte er einen nach Art der Kohlrauschschen Brückenwalze konstruierten Apparat, der durch einen Motor langsam gedreht wurde. Die von Bose gezeichneten Kurven zeigen aber, dass sich auch bei dieser Art der Erhöhung der elektromotorischen Kraft Unregelmässigkeiten geltend machten. Der genannte Autor beobachtete nämlich häufig, dass einem Anwachsen der elektromotorischen Kraft kein Ansteigen entsprach, sondern dass diese letztere entweder konstant blieb oder gar sank. Ich habe diese Erscheinung ebenfalls wiederholt beobachtet, aber meistenteils nur dann, wenn ich die Messungen nach längerer Pause wieder aufnahm; selten, und zwar nur, wenn ich dem Ausscheidungspunkt von Gasen recht nahe war, mitten in einer Messungsreihe. Ging ich, nachdem die Stromstärke mit wachsender elektromotorischer Kraft auch wieder zu wachsen begonnen hatte, mit der elektromotorischen Kraft wieder herab, so nahmen auch die Stromstärken wieder regelmässig ab. Es handelt sich also bei der beobachteten Erscheinung um irgend welche passive Widerstände, die sich der Elektrolyse entgegensetzen, die aber nicht etwa bei der Ausscheidung irgend einer Ionengattung für einen bestimmten Punkt der elektromotorischen Kraft charakteristisch sind. Ich hielt es demnach unter Berücksichtigung aller der genannten Erscheinungen für das beste, die Beobachtungen in regelmässigen Zwischenräumen von etwa 20 Minuten anzustellen. Etwas Willkürliches bleibt Bestimmungen dieser Art unter allen Umständen anhaften.

Zuerst wurde 1 % Schwefelsäure untersucht. Als Anode diente ein Platinblech von 12 qcm Oberfläche, als Kathode ein Platindraht von 0·6 mm Stärke und 20 mm Länge. (Die Längenangaben beziehen sich natürlich stets auf den nicht in Glas eingeschmolzenen Teil des Drahtes.) Die Resultate einer Versuchsreihe finden sich in nachstehender Tabelle und sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 154 (1898/99).

Elektrom. Kraft in Volt	Ausschlag nach 3 Min.	Elektrom. Kraft in Volt	Ausschlag nach 3 Min.
0·158	10×10^{-5} M. A.	0·620	300×10^{-5} M. A.
0·187	18	0·670	346
0·212	32	0·688	388
0·286	92	0·712	450
0·316	100	0·748	606
0·401	160	0·767	704
0·500	170	0·791	1072
0·540	180	0·821	1214
0·572	234	0·854	1563
0·590	250	0·878	2160

Fig. 1.

Fig. 2.

Andere Versuchsreihen gaben dasselbe Resultat. Ich will hier nur noch eine anführen, die in Fig. 2 ebenfalls graphisch dargestellt ist.

0·400	49×10^{-5} M A.	0·670	214×10^{-5} M A.
0·432	52	0·682	250
0·478	70	0·692	270
0·496	68	0·710	320
0·574	98	0·720	346
0·590	120	0·734	414
0·600	122	0·748	458
0·620	144	0·764	556
0·630	144	0·778	582
0·648	180	0·798	758
0·660	200	0·808	852

Da Glaser als Zersetzungspunkt, d. h. als denjenigen Punkt, bei dem sich unter den vorliegenden Umständen Wasserstoffionen lebhaft ausscheiden, die elektromotorische Kraft 1·08 Volt angiebt, so habe ich

den Verlauf der Kurve in der Nähe dieses Punktes in der folgenden Tabelle nach den Mitteln aus zwei Beobachtungsreihen zusammengestellt. Die graphische Darstellung giebt die gestrichelte Kurve in Fig. 3.

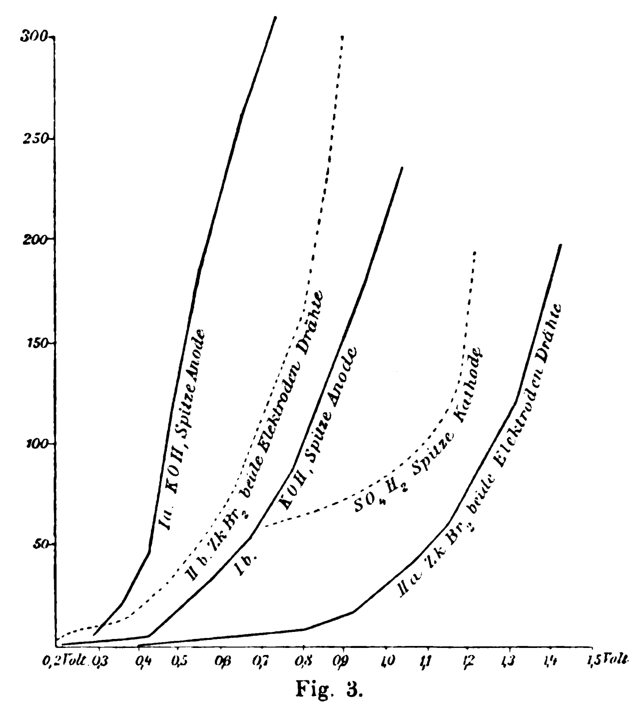


Fig. 3.

Volt	Ausschlag nach 3 Min.	Volt	Ausschlag nach 3 Min.
0·590	214×10^{-5} M A	1·010	863×10^{-5} M A.
0·670	371	1·070	814
0·728	614	1·122	1038
0·830	675	1·180	1339
0·890	761	1·222	1950
0·960	770		

Wie man aus der Figur ersieht, ist auch diese Kurve stetig gekrümmt, nirgends ist ein „Knick“ sichtbar, allerdings steigt die Kurve von der elektromotorischen Kraft 1 Volt ab rascher als vorher, aber ein ausgezeichneter Punkt ist nirgends zu finden; nach der Auffassung von Le Blanc könnte man jeden beliebigen Punkt etwa zwischen 1 und 1·2 Volt als Zersetzungspunkt bezeichnen. Der kleine Massstab, in dem die Figuren gezeichnet sind, lässt jeweils die unteren und oberen Stücke der Kurven als gerade Linien erscheinen. Ein Vergleich der Figg. 2 und 3 zeigt ebenso wie die Rechnung, dass dies in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Ich gedenke übrigens bei der Diskussion des Gesamtmaterials auf den Charakter dieser Kurven zurückzukommen.

Ich sehe von der Wiedergabe derjenigen Versuchsreihen ab, bei denen die kleine Elektrode (Versuchselektrode) als Anode diente, da das Resultat im wesentlichen dasselbe war. Irgend einen ausgezeichneten Punkt habe ich niemals finden können. Wohl scheint es manchmal, als ob von irgend einer Stelle aus die Kurve plötzlich rascher zu steigen beginne, wiederholt man dann diesen Versuch, so verschwindet dieser Knick, um vielleicht in einer anderen Versuchsreihe zwei Zehntel Volt tiefer oder höher aufzutauchen, geben ja auch die schon öfters genannten Autoren an, dass es manchmal sehr schwierig sei, den Zersetzungspunkt zu bestimmen. So ist mir z. B. auch nicht ersichtlich, in welcher Weise Herr Glaser durch die auf Seite 377 seiner Arbeit mitgeteilten Zahlen bestimmt wurde, den Zersetzungspunkt bei 1·06 Volt anzunehmen. Meines Erachtens konnte derselbe aus der dort mitgeteilten Messungsreihe ebensogut zu 0·7 oder 0·8 Volt bestimmt werden. Auf jeden Fall zeigen die Zahlen des Herrn Glaser wie meine oben angegebenen, dass schon unterhalb des sogenannten Zersetzungspunktes der Elektrolyt von Strömen durchflossen wird, die sich bezüglich der Grössenordnung von den durch die nächst höheren elektromotorischen Kräfte gelieferten nicht unterscheiden.

Das Bild, das die bis jetzt besprochenen Versuchsreihen liefern, ändert sich auch nicht wesentlich, wenn man beiden Elektroden eine kleine Oberfläche giebt. Ich führe hier nur eine solche Messungsreihe an, gebe aber das gesamte Zahlenmaterial dieser 45 Einzelbeobachtungen umfassenden Reihe, um den Leser in Stand zu setzen, sich selbst ein Urteil über den Charakter der Kurve, resp. über das Vorkommen oder Nichtvorkommen von „Knicken" zu bilden.

Die beiden Elektroden waren 5 mm lange und 0·7 mm starke *Pt*-Drähte. Um die Diffusion der ausgeschiedenen Gase zu erschweren, war der eine Draht von einem weiteren Glasrohr umgeben.

Elektrom. Kraft in Volt	Ausschlag nach 3 Min.	Elektrom. Kraft in Volt	Ausschlag nach 3 Min.
0	1[1]) $\times 10^{-5}$ MA.	0·987	98 $\times 10^{-5}$ MA.
0·114	9	1·042	126
0·186	13	1·098	169
0·200	11	1·100	195
0·312	25	1·168	266
0·398	33	1·220	317
0·498	48	1·268	417
0·592	60	1·310	461
0·690	69	1·378	842
0·798	83	1·406	698
0·838	60	1·428	871
0·908	56	1·536	1721
0·948	74	1·582	2095

[1]) Rührt natürlich von der nicht vollständigen Gleichheit der Elektroden her.

Elektrom. Kraft in Volt	Ausschlag nach 3 Min.	Elektrom. Kraft in Volt	Ausschlag nach 3 Min.
1·664	2414 × 10^{-5} MA.	1·944	2520 × 10^{-4} MA.
1·708	2652	1·974	3000
1·750	2975	2·038	3500 {deutliche Gasentwickelung
1·842	6664	2·072	5500
1·900	1231 × 10^{-4} MA.	2·100	1000 × 10^{-3} MA.
1·936	2000	2·130	1200

Die Rechnung zeigt ebenso wie die graphische Darstellung in grösserem Massstabe, dass auch der oberste Teil der Kurve keine gerade Linie ist. Will man aber aus der Fig. 4, welche die in Rede stehende Messungsreihe wiedergiebt in einem Massstabe, der sehr klein ist gegenüber den in Betracht kommenden Grössen — bewegen sich die dargestellten Stromstärken doch zwischen 1000 und 120 000 (Einheit 10^{-5} MA.) — einen Knick zwischen 1·7 und 1·8 Volt herauslesen, so könnte man dies meines Erachtens mit demselben Recht auch bei 2·08 Volt thun, eine präzise Bestimmung eines Zersetzungspunktes ist also wohl nicht möglich.

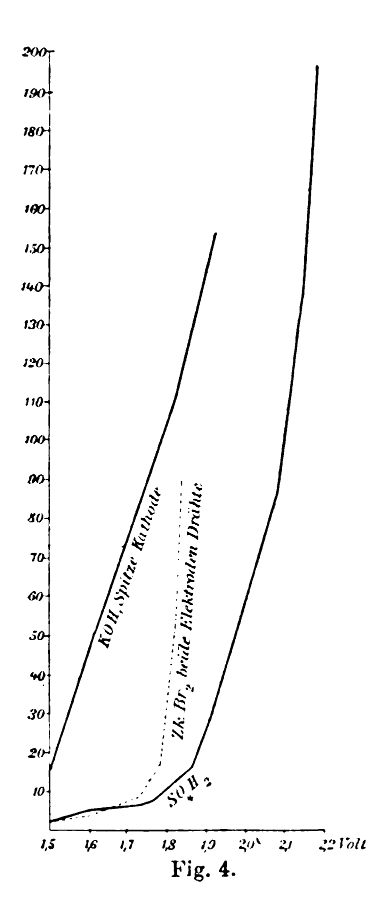


Fig. 4.

Entnehmen kann man dagegen aus der Tabelle ebenso wie aus Fig. 3, dass, wie schon von v. Helmholtz und den anderen oben genannten Forschern hervorgehoben worden ist, die Stromstärken rascher steigen, wenn die elektromotorische Kraft über 1·1 Volt hinausgeht, ohne dass aber deshalb ein Knick aufträte; die Kurve krümmt sich im Gegenteil ganz kontinuierlich. Es sind für dieses raschere Ansteigen der Stromstärken mit wachsender elektromotorischer Kraft oberhalb 1·1 Volt verschiedene Erklärungen gegeben worden. Am wahrscheinlichsten will mir die durch eingehende Untersuchungen unterstützte Ansicht von Richarz[1]) erscheinen, dass bei der elektromotorischen Kraft von 1·08 Volt die Reduktion des in der Flüssigkeit gelösten

[1]) Richarz und Lonnes, Diese Zeitschr. 20, 157 (1896).

neutralen Sauerstoffs zu Wasserstoffsuperoxyd beginnt. Der Sauerstoff wirkt demnach als Depolarisator.

In derselben Weise wie die verdünnte Schwefelsäure habe ich auch Kalihydratlösungen untersucht. Da Glaser angiebt, dass der Zersetzungspunkt um so schärfer hervortritt, je mehr Ionen einer Gattung in Lösung sind, so habe ich mit einer achtfach normalen Lösung gearbeitet. Die Elektroden bestanden aus einem Platinblech von 20 qcm einseitiger Oberfläche und einem 15 mm langen und 0·7 mm starken Draht. Die Diffusion der Produkte der Elektrolyse von einer Elektrode zur anderen war wieder durch eine den Draht umgebende Glasröhre erschwert. Die Kurven Ia und Ib in Fig. 3 geben die Resultate für den Fall, in dem der Draht (Versuchselektrode) Anode war, die gestrichelte Linie in Fig. 1 dagegen für den Fall, dass der Draht die Kathode bildete. Die Kurven Ia und Ib steigen, wie man sieht, von etwa $E = 0·6$ Volt an fast geradlinig an. Man kann daraus den allerdings nicht zwingenden Schluss ziehen, dass bei der genannten elektromotorischen Kraft das Maximum der anodischen Polarisation schon erreicht ist; man hat dann für die Stromstärke die Beziehung: $i = \frac{E - P}{w}$, wo P das Maximum der Polarisation, w den gesamten im Stromkreise vorhandenen Widerstand bedeutet. Die Rechnung zeigt, dass diese Gleichung mit befriedigender Genauigkeit erfüllt ist; zum mindesten lässt sich keine einseitige Abweichung erkennen. Ich fand so das Maximum der anodischen Polarisation, indem ich zu seiner Bestimmung nur die bei der Anwendung elektromotorischer Kräfte von über 1 Volt gewonnenen Zahlen verwendete, gleich 0·788 Volt. Eine Darstellung der bei kathodischer Polarisation der Drahtelektrode erhaltenen Stromstärken in vergrössertem Massstabe zeigt, dass diese Kurve auch bei den höchsten von mir verwendeten elektromotorischen Kräften nicht in eine Gerade übergeht, dementsprechend führt auch eine Berechnung der Stromstärken nach der obigen Formel zu keinem Ziele. Das Maximum der kathodischen Polarisation, wenn überhaupt ein solches existiert, muss mindestens in der Nähe von 2 Volt liegen. Ich gedenke auf die Frage nach der Existenz dieses Maximums in einer anderen Arbeit zurückzukommen; für den vorliegenden Fall genügt die Feststellung, dass auch bei der Elektrolyse der Kalilauge ein Zersetzungspunkt sich nicht nachweisen lässt, die Kurven der Stromstärken sind, so lange das Maximum der Polarisation nicht erreicht ist, stetig gekrümmt, irgend ein ausgezeichneter Punkt lässt sich nicht auffinden. Teilweise geben das auch die Gegner der von mir hier vertretenen An-

sicht zu. Bose[1]) sagt z. B.: „Schon in anderen Fällen, wo Gase zur Abscheidung kommen, musste ich die Erfahrung machen, dass hier die Zersetzungspunkte stets viel weniger scharf ausfallen, als wenn es sich um die Abscheidung fester Substanzen handelt. (Auch Le Blanc klagt schon über die geringere Schärfe der Zersetzungspunkte von Säuren und Basen.) Die Kurve krümmt sich in der Nähe des Zersetzungspunktes auch bei den kleinsten angewandten Stromstärken noch stetig, anstatt einen scharfen Knick aufzuweisen.“ Herr Bose nimmt an, dass bei den Gasen eben besondere Komplikationen eintreten, welche den Zersetzungspunkt verdecken. Ich habe deshalb auch noch Lösungen von $ZnBr_2$ untersucht, da Le Blanc von diesem Salze angiebt, dass es den Zersetzungspunkt besonders scharf zeige. Das Salz wurde durch Auflösen von Zink in reiner Bromwasserstoffsäure jedesmal frisch hergestellt, die Lösungen waren etwa $^1/_2$-normal. Als Zersetzungszelle diente eines der bekannten U-förmigen Kohlrauschschen Widerstandsgefässe. Die Drahtelektrode war ausserdem noch stets von einem weiteren Glasrohr umgeben.

Ich gebe zunächst die Zahlen einer beliebig herausgegriffenen Versuchsreihe. Beide Elektroden sind Drähte.

Elektrom. Kraft in Volt	Stromstärke	Elektrom. Kraft in Volt	Stromstärke
0·102	$0·5 \times 10^{-5}$ MA.	0·860	91×10^{-5} MA
0·152	1·7	0·908	150
0·200	3	0·970	266
0·246	4	1·060	406
0·300	5	1·147	714
0·350	7	1·180	896
0·410	12	1·250	1067
0·458	16	1·307	1183
0·498	21	1·366	144×10^{-4} MA.
0·567	29	1·448	240
0·608	32	1·642	280
0·638	40	1·740	420
0·672	67	1·804	1650
0·698	65	1·852	4270
0·730	70	1·868	5340
0·804	79	1·940	7210

Die Betrachtung der graphischen Darstellung einer solchen Beobachtungsreihe (vergl. Kurve *a* in Fig. 3) erweckt den Anschein, als ob der unterste Teil der Kurve, etwa bis 0·8 Volt, eine gerade Linie repräsentiere. Es stellt deshalb die gestrichelte Linie *b* in derselben Figur den unteren Teil der Kurve *a* noch einmal in zwanzigfacher Vergrösserung dar. Man entnimmt daraus, was ja auch die Zahlen lehren, dass die Kurve schon in ihrem untersten Teil stetig gekrümmt

[1]) l. c. Seite 165.

ist. Von $E = 0{\cdot}8$ Volt steigt die Kurve rascher an, ohne dass auch hier ein „Knick" konstatiert werden könnte. Offenbar ist bei der elektromotorischen Kraft von 0·8 Volt das Maximum der Polarisation der Anode schon ziemlich erreicht, es werden durch den Strom bei dieser elektromotorischen Kraft schon mehr Br-Ionen in die Oberflächenschicht der Platinelektrode hineingeführt, als durch Okklusion und andere Prozesse wieder verschwinden. Die Polarisation an der positiven Elektrode kann jetzt nur noch dadurch zunehmen, dass die Konzentration der die Elektrode umgebenden Flüssigkeit in Bezug auf die Br-Ionen geringer wird, und die Stromstärke muss daher rascher ansteigen. Le Blanc hat als Zersetzungspunkt für $ZnBr_2$ 1·81 Volt gefunden. Aus Fig. 4 ergiebt sich, dass von etwa $E = 1{\cdot}75$ an die Kurve faktisch zum zweiten Male rascher zu steigen beginnt. Gleichzeitig ergiebt der Augenschein, dass schon etwas unterhalb dieser elektromotorischen Kraft die negative Elektrode sich mit metallischem Zink überzieht. Als einen „Zersetzungspunkt" kann man aber nach meiner Ansicht die elektromotorische Kraft von 1·75 Volt nicht auffassen, denn je nach meiner Anordnung passierten schon unterhalb dieses Punktes Ströme von 0·2 Milliampère Stärke die Lösung, und es schied sich dementsprechend schon bei schwächeren elektromotorischen Kräften lebhaft Br an der positiven Elektrode ab. Will man die Theorie des Herrn Le Blanc acceptieren, so muss man annehmen, dass bis zu $E = 1{\cdot}75$ die Elektrizitätsbewegung nur durch sich abspaltende HBr bewirkt wird. Für HBr hat Le Blanc den Zersetzungspunkt zu 0·94 Volt bestimmt, aber auch schon unterhalb dieses Punktes findet lebhaftere Abscheidung von Br statt. Ich sehe in der von Herrn Le Blanc als Zersetzungspunkt angenommenen elektromotorischen Kraft nur das Maximum der unter den vorhandenen Umständen erreichbaren Polarisation. Aus den oberhalb der elektromotorischen Kraft von 1·85 Volt gemachten Beobachtungen habe ich wieder das Maximum der Polarisation P nach der Formel $i = \frac{E - P}{w}$ nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In guter Übereinstimmung erhielt ich aus verschiedenen Beobachtungsreihen $P = 1{\cdot}75$ Volt.

Ich habe dann ferner einige Versuchsreihen gemacht, bei denen die Anode ein Platinblech war. Ich gebe im Folgenden die Zahlen einer solchen Reihe, die in Fig. 1 graphisch dargestellt ist. Als Anode diente hier eine platinierte Platinschale. Die mit Flüssigkeit bedeckte Oberfläche betrug etwa 250 qcm. Massregeln zur Erschwerung der Diffusion waren dieses Mal keine getroffen.

Elektrom. Kraft in Volt	Stromstärke	Elektrom. Kraft in Volt	Stromstärke
0·105	3·5 × 10−5 M A.	0·782	716 × 10−5 M A.
0·200	8·8	0·837	810
0·240	10·7	0·900	844
0·300	13·2	0·970	932
0·348	17·6	1·060	1240
0·392	20·8	1·170	187 × 10−4 M A.
0·421	22·7	1·240	253
0·453	31·5	1·311	341
0·492	57·3	1·432	1990
0·535	120	1·539	517 × 10−3 M A.
0·590	210	1·575	781
0·651	433	1·620	1026
0·690	577		

Die Kurve krümmt sich stetig und geht, wie man bei der graphischen Darstellung allerdings nur dann sehen kann, wenn dieselbe in ziemlich grossem Massstabe erfolgt, niemals in eine gerade Linie über. Die rechnerische Bestimmung eines Polarisationsmaximums ist deshalb hier auch nicht möglich. Bei der gewählten Anordnung erhält man schon ziemlich hohe Stromdichten, und solche sind, wie ja auch Bose bemerkt, der Bestimmung eines „Zersetzungspunktes“ nicht günstig. Indessen war das Resultat nicht wesentlich anders, wenn ich als Zersetzungszelle das Kohlrauschsche Widerstandsgefäss mit enger U-Röhre und als Anode ein platiniertes Platinblech von 15 qcm Oberfläche verwendete.

Ich gebe auch eine so erhaltene Zahlenreihe hier wieder:

Elektrom. Kraft in Volt	Stromstärke	Elektrom. Kraft in Volt	Stromstärke
0·095	4·1 × 10−5 M A.	0·408	109 × 10−5 M A.
0·136	4·6	0·450	254
0·195	5·7	0·480	273
0·268	11·4	0·512	393
0·290	15	0·560	514
0·370	55	0·600	719

Oberhalb 0·3 Volt verläuft die Kurve schon ziemlich geradlinig, vollständig geht sie auch bei höheren als den hier mitgeteilten elektromotorischen Kräften nicht in eine Gerade über. Eine besonders scharfe Krümmung ist nirgends nachweisbar. Wie bereits bemerkt, führen deshalb auch die Versuche, ein Polarisationsmaximum P zu bestimmen, zu keinem sicheren Ergebnis, die aus den einzelnen Reihen erhaltenen Zahlen schwanken zwischen 0·15 und 0·25 Volt. Verwendet man für die Berechnung vorwiegend Stromstärken, die höheren elektromotorischen Kräften entsprechen, so erhält man auch etwas höhere Werte für P. Offenbar scheiden sich auch Wasserstoffionen ab.

Wiedeburg[1]) hat für die Abhängigkeit der Stromstärke von der polarisierenden elektromotorischen Kraft folgende Beziehung aufgestellt:

[1]) Wied. Ann. 51, 327 (1894).

$$i^2 w - i\varepsilon + iP + iw\frac{as}{\beta} - \varepsilon\frac{as}{\beta} = 0.$$

Hier bedeutet i die Stromintensität, ε die polarisierende elektromotorische Kraft, w den Widerstand des ganzen Stromkreises, P das Polarisationsmaximum, $\frac{as}{\beta}$ eine Konstante. Ich habe die sämtlichen Versuchsreihen, die mir ein konstantes P lieferten, zur Prüfung dieser Gleichung verwendet, niemals aber eine befriedigende Übereinstimmung gefunden.

Offenbar ist die von Wiedeburg als konstant angenommene Grösse $\frac{\alpha}{\beta}$ ebenfalls eine Funktion von e, auch ist, wenigstens wenn sich Gase abscheiden, der Widerstand w mit der Stromdichte veränderlich. Wenn ich $\frac{\alpha}{\beta} = \varepsilon^a$ setzte, wobei a für jede Versuchsreihe besonders bestimmt werden musste, konnte ich erreichen, dass wenigstens für die mittleren Teile einer Kurve die Beobachtungen sich leidlich der Gleichung fügten.

Man kann aus dem gegebenen Zahlenmaterial den Schluss ziehen, dass das, was Herr Le Blanc als Zersetzungspunkt bestimmt hat, im allgemeinen gerade das ist, was er nicht bestimmen wollte, nämlich der Punkt, bei dem sich die Produkte der Elektrolyse sichtbar ausscheiden. Die elektromotorische Kraft, bei der dieser Fall eintritt, schwankt innerhalb gewisser von den Umständen des Versuches abhängiger Grenzen. Die Polarisation hängt ab von der Beladung der letzten Flüssigkeitsschichten und der Oberfläche der Elektroden mit den Produkten der Elektrolyse. Sind diese gasförmig, so wird die Polarisation durch die Entwickelung von Gasblasen herabgesetzt. Auch metallische Ionen müssen bis zu einem gewissen Grade nicht nur im Elektrolyt, sondern auch in der Elektrode als löslich angenommen werden. Ist Übersättigung eingetreten, so scheiden sich die Ionen als neutrale Metallmoleküle ab und unterliegen dann, wie Arrhenius[1]) nachgewiesen hat, eventuell weiteren sekundären Reaktionen. Von dem Punkt ab, bei dem die metallische Ausscheidung eintritt, wird die Polarisation nur noch in geringem Masse mit der polarisierenden elektromotorischen Kraft zunehmen. Die zur Abscheidung von Gasen nötige freie Energie und damit die dem polarisierenden Strom entgegenwirkende elektromotorische Kraft hängt ceteris paribus von dem Sättigungszustand der Flüssigkeit ab. Nun ist aber bekannt, dass auch hierbei leicht Übersättigungszustände eintreten können[2]). An rauhen Flächen werden sich Gasblasen

[1]) Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. **11,** 804 (1893).

[2]) Vergl. z. B. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2,** 985.



leichter ausscheiden als an glatten, und eine Übersättigung wird hier leichter vermieden werden. Das von Salomon[1]) erhaltene Resultat, dass bei Anwendung von Silberelektroden der Zersetzungspunkt (es handelt sich um die Abscheidung von H-Ionen) um ca. 0·2 Volt niedriger liegt, als bei Anwendung der äusserst glatten Quecksilberelektroden, scheint mir daher leicht verständlich.

Man darf eben den „Zersetzungspunkt" nicht als eine für die betreffende Ionengattung wohl definierte Konstante betrachten. Was verschiedene Forscher als solchen bestimmt haben, scheint mir die von verschiedenen Umständen abhängige elektromotorische Kraft zu sein, bei der die Produkte der Elektrolyse sich entweder sichtbar ausscheiden oder mit dem Lösungsmittel oder den darin gelösten neutralen Gasen oder auch der Elektrode andere chemische Verbindungen eingehen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 70 (1897).

Freiburg (Schweiz), Dezember 1899.

Leitfähigkeit einiger natriumsubstituierter Nitroparaffine.

Von

O. Šulc.

Nachdem von A. Hantzsch und anderen Forschern, zuletzt von A. Hantzsch und A. Veit[1]) über die Struktur und die möglichen Isomeriefälle der fetten Nitrokörper wie aus chemischen als auch aus physikalischen Standpunkten eine ausgedehnte Untersuchung angestellt und veröffentlicht worden ist, begnüge ich mich, über die Resultate einiger meiner Leitfähigkeitsbestimmungen an wässerigen Lösungen natriumsubstituierter Nitroparaffine nachträglich zu referieren. Es geht auch aus dieser Arbeit, welche schon zu Ende des Jahres 1898 ausgeführt worden ist[2]), hervor, dass die untersuchten Nitroparaffine von saurer Natur sind, indem sie mit den Alkalimetallen Salze bilden, welche zu guten Elektrolyten zu zählen sind.

Aus den Nitroparaffinen kann man die natriumsubstituierten Verbindungen entweder durch alkoholisches Natron oder durch Natriumäthylat darstellen, z. B.

$$CH_3.NO_2,\ NaOH \parallel CH_2Na.NO_2,\ H.OH,$$
$$CH_3.NO_2,\ NaOC_2H_5 \parallel CH_2Na.NO_2,\ C_2H_5.OH.$$

Die zweite Darstellungsmethode ist vorteilhafter, indem die entstehende Natriumverbindung in absolutem Alkohol unlöslich ist, wogegen sie im Wasser äusserst löslich ist.

Über das Ausgangsmaterial und die Darstellung der Natriumnitroparaffine mögen hier einige kurze Bemerkungen Platz finden.

1. Nitromethan.

Das von Th. Schuchardt stammende Präparat hatte einen Siedepunkt von 100° bis 101·5° bei 747 mm Druck und zeigte eine Dichte von 1·148 bei 15°, von 1·141 bei 20·7°. (Angaben über die Dichte dieser

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 607 (1899).

[2]) Mitgeteilt in den Sitzungsberichten der böhmischen Akademie der Wissenschaften zu Prag vom 20. Januar 1899.

Verbindung konnte ich in der Litteratur nicht finden.) Die mittels einer alkoholischen Natriumäthylatlösung dargestellte Natriumverbindung des Nitromethans zeigte nach Aufbewahren über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht die interessante Zusammensetzung:

$$CH_2Na.NO_2.C_2H_5OH,$$

hielt also ein Mol. von Äthylalkohol fest. Diesen Alkohol verliert die Substanz erst nach längerem Verbleiben im Vakuumexsikkator[1]).

Das Natriumnitromethan, $CH_2Na.NO_2$, ist ein fast weisses oder schwach gelblich gefärbtes Pulver, das durch schnelle Erhitzung sowie bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure explodiert.

Die alkoholfreie Substanz ergab bei der Analyse 26·98 % Na (als Na_2SO_4 bestimmt), indem die Theorie 26·46 % Na verlangt.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in der üblichen Art und Weise nach Ostwalds Methode mittels Telephon und Wechselstrom ausgeführt, und zwar bei einer Temperatur von 25·0°. Es bedeutet v die Verdünnung in Litern (reziproke Normalität), μ_1 und μ_2 die molekularen Leitfähigkeiten, wie sie bei zwei unabhängig ausgeführten Messungsreihen gefunden worden, μ den Mittelwert dieser Zahlen.

Leitfähigkeit des Natriumnitromethans.

v	μ_1	μ_2	μ
32	83·9	84·9	84·4
64	88·7	89·5	89·1
128	94·5	95·1	94·8
256	100·6	100·7	100·7
512	105·4	105·9	105·7
1024	108·5	108·6	108·6

Die Korrekturen für die Leitfähigkeit (etwa $2 \cdot 10^{-6}$ übliche Einheiten) des benutzten Wassers sind nicht angebracht.

Die $^1/_{32}$-normale wässerige Lösung erwies sich als ziemlich haltbar. Nach viertägigem Aufbewahren im Dunkeln zeigte sie noch eine Leitfähigkeit von 81·1.

2. Nitroäthan.

Das zu den Versuchen nötige Nitroäthan wurde synthetisch aus Silbernitrit und Äthyljodid dargestellt, und zwar nach den Angaben von V. Meyer und Stüber[2]). Es wurde schliesslich ein zwischen 111° und 114° siedender Körper, von betäubendem Geruch, bei 18° ein spe-

[1]) 1·411 g Substanz haben 0·509 g Alkohol verloren, was einem Verlust von 36·05% entspricht, während die oben angeführte Formel 35·66% verlangt.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 203. 399. 514. — Lieb. Ann. **171**, 1.

zifisches Gewicht von 1·056 zeigend, isoliert, das sich bei der Analyse als reines Nitroäthan erwies.

Das Natriumnitroäthan, $CH_3.CHNa.NO_2$, kann man auch direkt durch Auflösen von Natrium im Nitroäthan darstellen — wenn man die Reaktion durch Verdünnen mit Benzol mässigt. Das Natriumnitroäthan bindet kein Alkohol, sonst gleicht es in Bezug auf die Eigenschaften dem Natriumnitromethan. Bei der Analyse ergab die Substanz 23·87 % Na, indem theoretisch sich 23·71 % Na berechnet.

Leitfähigkeit des Natriumnitroäthans.

v	μ_1	μ_2	μ
32	69·0	69·1	69·0
64	71·9	72·3	72·1
128	74·0	74·5	74·2
256	75·7	76·5	76·1
512	79·4	80·2	79·8
1024	81·7	82·1	81·9

3. Nitropropan.

Die Eigenschaften und die Darstellung von primärem Nitropropan $CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$ sind von J. Pauwels ausführlich beschrieben worden[1]. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 130° bis 131° bei 176 mm Druck siedet und bei 16·5° eine Dichte von 0·999 besitzt. Die synthetische Darstellung aus Silbernitrit und normalem Propyljodid erwies sich als ziemlich beschwerlich. Es entstand in beträchtlicher Menge das mit dem Nitropropan isomere Propylnitrit, welches bei 43° bis 46° siedete. Das schliesslich gewonnene primäre Nitropropan zeigte einen Siedepunkt von 125° bis 127°, was mit der Angabe von V. Meyer übereinstimmt[2].

Das Natriumnitropropan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHNa \cdot NO_2$, wurde mittels Natriumäthylat dargestellt. Es erwies sich weniger beständig als die zwei eben beschriebenen niedrigeren homologen Verbindungen. Bei der Analyse ergab es 19·84% Na, anstatt 20·72% Na, wie es die Formel verlangt. Die Differenz mag der Unbeständigkeit des Körpers zugeschrieben werden.

Leitfähigkeit des Natriumnitropropans.

v	μ_1	μ_2	μ
32	67·0	68·6	67·8
64	70·0	71·6	70·8
128	73·5	74·1	73·8
256	76·6	77·0	76·8
512	78·0	78·6	78·3
1024	80·0	81·6	80·8

[1]) Bull. Ac. Roy. Belg. (3) **34**, 645. [2]) Lieb. Ann. **171**, 36.

Die Leitfähigkeit der Lösungen nimmt nach Stromschluss schnell zu, so dass die wirklichen Leitfähigkeiten kleiner sind, als die gemessenen. Die $^1/_{32}$-normale Lösung zeigte nach acht Tagen eine Leitfähigkeit von 79·3.

4. Nitroisopropan.

Die Darstellung von Nitroisopropan bot nicht geringe Schwierigkeiten, indem zugleich mit der Nitroverbindung sehr erhebliche Mengen an Isopropylnitrit (Siedepunkt 45°) sich bildeten. Es wurde zuerst nach den Angaben von Markownikow[1]) reines, von Allyljodid ganz freies Isopropyljodid dargestellt, aus Glycerin, Jod und weissem Phosphor. Aus 100 g Isopropyljodid und 111 g Silbernitrit wurde nur eine wenige Gramm betragende Menge des Nitrokörpers gewonnen, so dass die Darstellung alsdann mit einem Überschuss an Isopropyljodid unternommen wurde. Es gelang schliesslich, ein annähernd reines Nitroisopropan zu isolieren, welches einen Kochpunkt von 115° bis 120° besass.

Das Natriumnitroisopropan, $(CH_3)_2 \cdot CNa \cdot NO_2$, liess sich nur durch eine konzentrierte Lösung von Natriumäthylat bereiten, da es in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich ist. Auch ist die Natriumverbindung wenig beständig. Bei der Analyse ergab sie 21·61% *Na*, anstatt des theoretischen Wertes 20·72% *Na*.

Die Lösungen, obzwar frisch bereitet und schnell gemessen, lieferten keine gut übereinstimmende Zahlen für die Leitfähigkeit. Als die wahrscheinlichste betrachte ich die folgende Reihe:

Leitfähigkeit des Natriumnitroisopropans.

v	μ
32	65·0
64	70·0
128	74·9
256	82·6
512	88·0
1024	93·1

5. Nitroisobutan.

Das Nitroisobutan, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$, wurde zwar nach den Angaben von A. Shaw[2]) rein erhalten, jedoch die Darstellung von reinem Natriumnitroisobutan gelang nicht. Die Präparate zeigten immer einen zu hohen Natriumgehalt, so dass von der Leitfähigkeitsbestimmung Abstand genommen wurde.

[1]) Lieb. Ann. **138**, 364.

[2]) Referat: Chem. Centralblatt 1898, **1**, 439.

Es erwiesen sich somit die Natriumsalze der ersten Glieder der Nitroparaffinereihe als bestimmt ausgesprochene Elektrolyte. Der charakteristische Unterschied der Leitfähigkeiten

$$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$$

ist bei den gemessenen Salzen der folgende:

Natriumsalz des	μ_{1024}	μ_{32}	Δ
Nitromethans	108·6	84·4	24·2
Nitroäthans	81·9	69·0	12·9
Nitropropans	80·8	67·8	13·0
Nitroisopropans	93·1?	65·0?	28·1?

Was die theoretischen Folgerungen aus diesen Resultaten betrifft, soll hier nur auf die Arbeiten von Hantzsch und Schulze[1]), von Nef[2]) und auf die schon zitierte Arbeit von Hantzsch und Veit[3]) hingewiesen werden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2251 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1218 (1896).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 607 (1899).

Prag, Privatlaboratorium, im Januar 1900.

Referate.

102. Dielektrische Untersuchungen und elektrische Drahtwellen von W. D. Coolidge (Leipz. Inaug.-Diss.; Wied. Ann. **69**, 125—166. 1899). Zu den Versuchen wurde teils die Blondlotsche, teils die Lechersche Anordnung zur Erzeugung elektrischer Drahtwellen benutzt. Im ersten Fall befand sich die zu untersuchende Flüssigkeit in einem sehr kleinen, kaum 1 ccm fassenden, mit Kondensatorplatten aus Platin versehenen Glaskölbchen, das in das Erregersystem eingeschaltet wurde, im zweiten Falle diente sie als Dielektrikum in den beiden, gleichfalls in sehr kleinen Dimensionen gehaltenen Plattenkondensatoren.

Für eine Reihe Flüssigkeiten (Benzolacetongemische) von bekannter Dielektrizitätskonstante (Drude **23**, 267) wurde durch Verschiebung einer Brücke auf den Sekundärdrähten und Einstellung derselben auf Resonanz mittels einer Zehnderschen Röhre die Länge der jeweils erzeugten elektrischen Drahtwellen bestimmt, so dass man dann zu jeder weiterhin beobachteten Wellenlänge die entsprechende Dielektrizitätskonstante entnehmen konnte (Unsicherheit nur 1 bis 2 pro Mille). So fanden sich für einige verflüssigte Gase folgende Werte: SO_2 bei 14·5°: 13·75 (Linde **19**, 710 fand nach der Nernstschen Methode bei 23°: 14·8); Cl_2 bei 14·1°: 1·88 (Linde 1·93); NH_3 bei 14·0°: 16·2; CO_2 jedenfalls kleiner als 2·2 (Linde 1·53).

Der Temperaturkoëffizient der Dielektrizitätskonstanten des Wassers ergab sich in der Nähe von 17° zu — 0·432% pro Grad in Übereinstimmung mit den von Heerwagen und Drude gefundenen Werten.

Beobachtet man an langen Sekundärdrähten, in welchem Masse die deutliche Ausbildung der stehenden Wellen mit wachsender Entfernung vom Erreger allmählich abnimmt, so lässt sich daraus ein Schluss auf die Grösse der elektrischen Absorption in der eingeschalteten Substanz ziehen. Durch Vergleich mit den bei Wasser, bezw. wässerigen Lösungen auftretenden Verhältnissen liessen sich so für eine Reihe Ester die Indizes der „anomalen" d. h. nicht durch elektrische Leitfähigkeit verursachten Absorption ermitteln.

In Übereinstimmung mit Angaben von Philip (**24**, 29) ergaben — mit der Lecherschen Anordnung untersucht — Mischungen von Äthyläther und Chloroform Werte der Dielektrizitätskonstanten, die stets grösser als die der Bestandteile; die Temperatur scheint auf diese, vielleicht durch eine intramolekulare Reaktion zu erklärenden Verhältnisse ziemlichen Einfluss zu haben. Messungen an Gemischen einiger Alkohole mit Benzol und Toluol wurden benutzt, um nach der von Philip gegebenen Formel die Dielektrizitätskonstante zu berechnen, die man dem Alkohol in der Mischung zuzuschreiben hat; die danach für äusserst geringen Alkoholzusatz extrapolierten Werte stimmen gut mit den von Philip gefundenen trotz des grossen Unterschiedes in der Zahl der beiderseits benutzten elektrischen Schwingungen, während die reinen Alkohole sehr starke Dispersion zeigen.

Die aus der theoretischen Behandlung der Versuchsanordnung zu ziehenden Schlüsse zeigen sich in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen. Für Wasser insbesondere berechnet sich der Index der anomalen Absorption für die benutzten Wellen von 147 cm Länge zu 0·0082 und danach die Wellenlänge maximaler Absorption zu 3·6 mm. *Wiedeburg.*

---

103. Die Ursache der Veränderung des Leitungsvermögens in Bleisuperoxyd von Th. Sundorph (Wied. Ann. **69**, 319—323. 1899). Lässt man durch pulverförmiges PbO_2, das zwischen zwei Metallstangen zusammengepresst ist, längere Zeit einen elektrischen Strom gehen, so steigt dessen Stärke zunächst an zu einem Maximum, um dann wieder abzufallen, und schliesslich stationär zu werden. Den gleichen Gang zeigt die Temperatur im PbO_2. Es erklärt sich das daraus, dass die Stromwärme einerseits den Widerstand des PbO_2 vermindert, andererseits aber dies in das schlechter leitende PbO überführt, wie sich das direkt nachweisen liess. Je höher die Spannung, um so schneller wird das Maximum erreicht, bis schliesslich die Periode des Ansteigens ganz verschwindet. Allmähliche direkte Erwärmung des Pulvers durch äussere Einflüsse liess die Stärke eines jedesmal nur momentan geschlossenen Stromes im selben Sinn sich ändern. Die chemische Umwandlung und starke Wärmeentwickelung zeigt sich besonders an der einen, meist der positiven Elektrode. Es scheint, dass namentlich bei hohen Spannungen Funken zwischen Metall und Pulver, wie man sie beim Schütteln wahrnehmen kann, diese Umbildung erzeugen. Dann erklärt es sich, warum elektrische Wellen, die das Pulver treffen, die gleiche Widerstandsvermehrung erzeugen, wie ein durchgeleiteter Strom von hoher Spannung.

Wiedeburg.

---

104. Über die elektrische Ladung elektrolytisch frisch hergestellter Gase von W. Kösters (Bonner Inaug.-Diss.; Wied. Ann. **69**, 12—33. 1899). Es wird durch Versuche nachgewiesen, dass die von Townsend (**27**, 682) näher behandelte Elektrisierung von Gasen, die durch Elektrolyse frisch entwickelt werden, ein Gegenstück bildet zu der von Lenard (**11**, 129) erklärten „Wasserfallelektrizität". Wie hier die fallenden Wassertröpfchen gegen Luft eine Potentialdifferenz annehmen, — vgl. darüber auch Usener (**18**, 191) — so erscheint die der elektrischen Ladung der austretenden Gasblasen entgegengesetzte Elektrizität an der elektrolytischen Flüssigkeit. Der in der Zersetzungszelle eintretende Vorgang wird zur näheren Untersuchung nachgeahmt mittels eines Durchströmungsapparates, bei dem elektrisch neutrale Gase aus einer feinen Spitze innerhalb einer Flüssigkeit unter Druck austreten, und nun die Ladung der Flüssigkeit gemessen wird. Bei beiden Erscheinungen stimmt das jeweilige Vorzeichen der Ladungen (z. B. O_2 gegen H_2SO_4 positiv, gegen KOH negativ), eine Proportionalität findet aber nicht statt. Die Ladungen zeigen sich bedeutend verstärkt, wenn das Gas Staub einer Flüssigkeit oder eines elektrisch geglühten Platindrahtes enthält. Bei der Untersuchung einer Reihe Lösungen verschiedener Konzentration ergab sich, dass die Ladung des durch eine solche hindurchgeströmten Gases (H_2 bezw. O_2) nach Vorzeichen und Grösse wesentlich abhängt von der Konzentration. Die bei destilliertem Wasser stark negative Ladung von Wasserstoff wird schon durch sehr geringe Verunreinigungen des Wassers zum Ver-

schwinden gebracht und weiterhin in eine positive verwandelt. Bei gesättigten Lösungen sind mehrfach die Ladungen verschwindend klein. Temperaturänderung hat keinen Einfluss, wohl aber Absorption von Gasen in den Flüssigkeiten.

Wiedeburg.

---

105. Über den Einfluss kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spektrum von P. Lewis (Wied. Ann. **69,** 398—425. 1899). Es wurde namentlich am Spektrum des Wasserstoffs der Einfluss kleiner Beimengungen zu dem möglichst gut gereinigten Gase durch relative photometrische Messungen einiger Spektralteile, bezw. Linien untersucht. Benutzt wurden Saletsche Röhren mit äusseren Elektroden und Längsdurchsicht durch die Kapillare. Stets waren sowohl das elementare (durch die Balmersche Formel dargestellte) als das zusammengesetzte Linienspektrum des H beide gleichzeitig mehr oder weniger deutlich vorhanden, in möglichst reinem H am hellsten bei einem Druck von 3 mm Hg. Beimengung äusserst geringer Mengen Hg-Dampf, die überhaupt schwer zu vermeiden ist, liess sogleich dessen grüne Linie auftreten; diese verschwand erst, wenn die Temperatur des Hg-Reservoirs weniger als -20° betrug, demnach die Spannung des Hg-Dampfes unter $16 \cdot 10^{-6}$ mm. Die Emission des mit H gemischten Hg-Dampfes zeigte sich bei gegebenem H-Druck annähernd proportional der Dichte des Hg-Dampfes. Geringe Mengen des letzteren vermindern die Helligkeit beider Wasserstofflinienspektra bedeutend, z. B. drückt Zusatz von 1 Molekül Hg auf 2500 Moleküle H sie auf die Hälfte herab. Zuführung geringer Mengen Sauerstoff lässt bei Drucken des Wasserstoffs unter 1·5 mm dessen Emission zu-, bei höheren Drucken abnehmen, so dass das Maximum sich allmählich zu niedrigeren Drucken verschiebt; analog wirkt Wasserdampf. Hinsichtlich des zusammengesetzten Linienspektrums hat man zu schliessen, dass es thatsächlich dem Wasserstoff angehöre, denn es scheint um so heller zu sein, je reiner der Wasserstoff (vgl. dazu Hutton **27,** 689).

Im Spektrum des Sauerstoffs, der ferner noch untersucht wurde, tritt die grüne Linie etwa vorhandenen Quecksilberdampfes erst auf, sobald minimale Spuren von Wasserstoff zugefügt werden; Erklärung dafür steht noch aus.

Wiedeburg.

---

106. Dichtebestimmungen von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten von R. von Hirsch (Münch. Inaug.-Dissert. Wied. Ann. **69,** 456—478. 1899). Nachtrag dazu (ebd. 837). Nach der von S. Young angegebenen Methode (**7,** 332, 431) wurden für Toluol, Ortho-, Para-, Metaxylol, Propionsäure, Normal- und Isobuttersäure die Dichten von Flüssigkeit und Dampf im Sättigungszustand bei Temperaturen zwischen 190 und 276° ermittelt. An den Messungsergebnissen zeigt sich das Mathiassche Gesetz des geraden Durchmessers der Dichtekurven gut bestätigt. Die Berechnung der „Konstanten" a und b der van der Waalsschen Zustandsgleichung $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ auf Grund bekannter thermodynamischer Formeln zeigt, dass diese Grössen mit der Temperatur sich etwas ändern, meist derart, dass mit wachsender Temperatur a ab- und b zunimmt.

Seine weiteren Ausführungen, die sich gegen die Annahme gleicher Dichte von Flüssigkeit und Dampf bei der kritischen Temperatur richten, stellt Verf. im Nachtrag selbst richtig durch Berücksichtigung des von Gouy (**11,** 280)

hervorgehobenen Einflusses der **Schwere** auf die Dichten des in der Nähe des kritischen Zustandes stark kompressibeln Stoffes. *Wiedeburg.*

---

107. Ursache und Beseitigung eines Fehlers bei der Lippmannschen Farbenphotographie, zugleich ein Beitrag zu ihrer Theorie von O. Wiener (Wied. **69**, 488—530. 1899). Es wird die Theorie der Lippmannschen Farbenphotographie vermittelst stehender Lichtwellen näher entwickelt mit besonderer Berücksichtigung derjenigen Umstände, die die richtige Wiedergabe der wirksam gewesenen Farben stören können. Dazu gehört vor allem die Reflexion des Lichtes an der freien Oberfläche der die Elementarsilberspiegel enthaltenden Gelatineschicht; da der Abstand des ersten Elementarspiegels von der Oberfläche, die ja bei der Einwirkung des Lichtes mit Quecksilber in Berührung war, abhängt von der Phasenänderung, die das Licht bei Reflexion an Quecksilber in Gelatine erfährt, so wird im allgemeinen die Oberflächenwelle eine andere Phase als die an den Elementarspiegeln reflektierten Wellen haben und dadurch die richtige Farbenwiedergabe gestört werden. Handelt es sich um Aufnahme und Wiedergabe eines Spektrums, so erscheinen dessen Farben nach dem Rot zu verschoben (im Rot selbst treten natürlich noch besondere Umstände hinzu). Wiener zeigt, wie mancherlei Beobachtungen an Farbenphotographien mit seinen Entwickelungen im Einklang sind, und giebt die Mittel zur Beseitigung des erwähnten Fehlers an: am einfachsten taucht man die Platte in eine Flüssigkeit von gleichem Brechungsexponenten, z. B. Benzol; die Farben treten dann frei von der störenden Oberflächenreflexion hervor. *Wiedeburg.*

---

108. Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselektrizität. 4. Mitteilung: **Über den Einfluss des Wasserdampfes** von C. Christiansen (Wied. Ann. **69**, 661—672. 1899). Im Anschluss an frühere Versuche (**20**, 139 und 635; **26**, 179) wurde die Potentialdifferenz zwischen Amalgamen verschiedener Metalle und Quecksilber in Sauerstoff bestimmt; dabei befand sich das Quecksilber in Form einer Tropfelektrode in Mitten eines von 12 Amalgamstrahlen gebildeten Hohlzylinders, durch den Sauerstoff mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt geleitet wurde. Letzterer hat wesentlichen Einfluss; bei nicht zu geringem Wasserdampfdruck beobachtet man die gewöhnliche „Kontaktpotentialdifferenz“, je trockner aber der Sauerstoff, um so mehr sinkt diese, um schliesslich sogar das Vorzeichen zu wechseln. Folgendes sind die bei den verschiedenen Amalgamen in feuchtem und möglichst gut getrocknetem Sauerstoff beobachteten Grenzwerte in Volt:

	in feuchtem Sauerstoff	in trockenem Sauerstoff
Mg/Hg	+ 1,18	— 0,98
Zn/Hg	+ 0,88	— 0,76
Cd/Hg	+ 0,88	— 0,41
Pb/Hg	+ 0,62	— 0,07

Der Unterschied erklärt sich durch die an der Oberfläche der Amalgamstrahlen sich abspielenden chemischen Vorgänge, im ersten Fall Hydrat-, im zweiten Oxydbildung. Über die Grösse der Potentialdifferenz bei **absolut** trockenem Sauerstoff lässt sich noch keine Vermutung aussprechen. *Wiedeburg.*

---

109. Brechungsexponenten reinen Wassers und normaler Salzlösungen. II. Abh.: Brechungsexponenten für H_α, H_β, H bei reinem Wasser, innerhalb der Temperaturgrenzen 40—70° von C. Bender (Wied. Ann. **69,** 676—679. 1899). Die genannten Brechungsexponenten sind in derselben Weise wie früher bei den niedrigeren Temperaturen (**30,** 718) bestimmt worden: sie lassen sich bis auf wenige Einheiten der 5. Dezimale genau darstellen durch die Formeln:

$$H_\alpha : n = 1{,}3321894 - 0{,}0_3 1790 \frac{t}{5} - 0{,}0_4 3024 \left(\frac{t}{5}\right)^2$$

$$H_\beta : n = 1{,}3378772 - 0{,}0_3 1284 \frac{t}{5} - 0{,}0_4 3402 \left(\frac{t}{5}\right)^2$$

$$H_\gamma : n = 1{,}3406804 - 0{,}0_4 485 \frac{t}{5} - 0{,}0_4 3793 \left(\frac{t}{5}\right)^2$$

Begnügt man sich mit einer Genauigkeit von ± 1 Einheit der 4. Dezimale, so kann man zwischen 10 und 75° die Formel benutzen:

$$n = n_0 - 0{,}0_4 2372\, t - 0{,}0_5 1362\, t^2$$

wo für n_0 zu setzen ist

bei H_α: 1,3319977 bei H_β: 1,3377690 bei H_γ: 1,3409663.

Nach den genaueren Formeln zeigt die Dispersion mit Temperaturerhöhung eine geringe Abnahme. *Wiedeburg.*

---

110. Über den kritischen Zustand von C. Dieterici (Wied. Ann. **69,** 685—705. 1899). An den namentlich von Ramsay u. Young ermittelten zuverlässigen Werten des kritischen Volumens v_k zeigt sich bekanntlich eine einfache Gesetzmässigkeit: Berechnet man mit den beobachteten Werten der kritischen Temperatur ϑ_k und des kritischen Druckes p_k das „ideale kritische Volumen“

$$v_0 = \frac{R\vartheta_k}{p_k},$$

so findet sich das Verhältnis $\frac{v_0}{v_k} = 3{,}7$ übereinstimmend für eine ganze Reihe von Stoffen, wobei anscheinend nur bei solchen grössere Abweichungen auftreten, für die man im flüssigen und dampfförmigen Aggregatzustand verschiedene Molekulargrösse anzunehmen hat. Dieterici erörtert nun die Frage, welche Form die Zustandsgleichung haben müsse, um diese empirische Gesetzmässigkeit quantitativ richtig wiederzugeben. Setzt man in der Gleichung:

$$(p + \pi)(v - b) = R\vartheta$$

mit van der Waals den Kohäsionsdruck $\pi = \frac{a}{v^2}$ und b = konst, so folgt $\frac{v_0}{v_k} = 2{,}67$. Führt man, wie das verschiedentlich vorgeschlagen, die Volumenkorrektion b als Funktion von v ein, so ergeben sich für das gedachte Verhältnis Werte höchstens gleich 3. Macht man dagegen die Annahme $\pi = \frac{a}{v^{5/3}}$, so findet sich bei konstantem b in Übereinstimmung mit der Erfahrung $\frac{v_0}{v_k} = 3{,}75$. Veränderliches b könnte die vorhandenen Abweichungen erklären.

Nun lässt sich für dies Kohäsionsgesetz keine theoretische Begründung geben, wohl aber kann man durch Betrachtungen, wie sie von G. Jäger, Voigt und Dieterici angestellt sind, für die Zustandsgleichung mit Berücksichtigung der Kohäsion folgende Form herleiten:

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} e^{-\frac{C}{R\vartheta v}}$$

wo C konstant. Aus dieser ergiebt sich $\frac{v_0}{v_k} = 3,695$, also gleichfalls mit den Beobachtungen stimmend. Weitere vergleichende Prüfung der beiden letzten Annahmen muss über ihre Brauchbarkeit entscheiden. (Ersetzt man in der letzten Gleichung die Exponentialfunktion durch ihre mit der 1. Potenz abgebrochene Reihenentwickelung, so erhält man:

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \frac{C}{v^2 - bv},$$

und es tritt dann die Ähnlichkeit mit der anderen brauchbaren Formel:

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \frac{\alpha}{v^{5/3}}$$

hervor. Ref.) *Wiedeburg.*

---

111. Zur Thermodynamik von K. Wesendonck (Wied. Anm. **69**, 809—833. 1899). Wesendonck bespricht hier eine Reihe Fragen, die hinsichtlich des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik zu Unklarheiten, Missverständnissen und Meinungsverschiedenheiten Anlass gegeben haben; er sucht die von Clausius selbst vertretene Auffassung klarzustellen und betont, dass man an diese behufs weiterer Entwickelung anknüpfen müsse. Es sei dem Ref., der sich selbst zu dieser Angelegenheit mehrfach geäussert hat (vgl. z. B. **29**, 27), gestattet, seine eigene Auffassung kurz mit der von Wesendonck vertretenen zu vergleichen: Solange man nur umkehrbare Vorgänge betrachtet, kann von Differenzen über den Inhalt des 2. Hauptsatzes eigentlich nicht die Rede sein, hier handelt es sich nur um die Form, in der man diesen aussprechen soll, die eine recht verschiedenartige sein kann und je nach Geschmack und Zweck sein wird. Anders bei nichtumkehrbaren Vorgängen. Hier sieht Herr Wesendonck mit Recht den Satz am allgemeinsten ausgesprochen in der „Clausiusschen Ungleichung" oder besser in der auf einen endlichen ungeschlossenen Prozess bezogenen Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} = S - S_0 - N.$$

An diese knüpfen sich die begründeten Meinungsverschiedenheiten. Wesendonck fasst hier T als die Temperatur des Körpers selbst bei der Aufnahme der Wärmemenge dQ auf, Ref. hat, wie schon Karl Neumann, hervorgehoben, dass man darunter nur die Temperatur des dQ abgebenden Reservoirs, bezw. der Umgebung des Körpers verstehen dürfe. Darüber sollte man sich auch nicht täuschen lassen durch den Umstand, dass für umkehrbare Vorgänge solche Unterscheidung unnötig, und dass man bei nicht umkehrbaren oft Schwierigkeiten haben wird, T richtig anzugeben. Weiter sagt Verf. mit Recht, dass die Unbestimmtheit des Wertes der Grösse N als ein Hauptmangel der jetzigen Thermodynamik anzusehen sei, er sucht es aber als mindestens wahrscheinlich nachzuweisen, dass N bei nichtumkehrbaren Vorgängen niemals verschwindend klein sein könne (sondern stets wesentlich positiv sei). Nur dann überhaupt kann man aus der obigen Gleichung das Prinzip der Vermehrung der Entropie folgern, das Ref. als ebenso falsch wie überflüssig bezeichnet hat. In der ausdrücklichen Darstellung von N

durch bestimmte Grössen, die Ref. gegeben zu haben glaubt, liegt die Entscheidung über diese Fragen.

Verf. geht auch näher ein auf die von Clausius selbst versuchte, aber eigentlich fruchtlos gebliebene Weiterentwickelung des Satzes, die den Begriff der Disgregation benutzt. Hinsichtlich dieser Fragen möchte Ref. auf seine eigenen, an die „Zustandsgleichungen" anknüpfenden Ausführungen in Wied. Ann. **64**, 544 verweisen. *Wiedeburg.*

---

112. Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens vom Druck von G. Tammann (Wied. Ann. **69**, 767—780. 1899). Zur Vervollständigung früherer, gemeinsam mit Bogojawlensky angestellter Versuche, die in dieser Zeitschrift **27**, 457 ausführlich beschrieben sind, wurde der Einfluss höherer, bis zu 3700 Atm. steigender Drucke auf das elektrische Leitvermögen einer $^1/_{10}$ *n*. Chlornatrium- und einer $^1/_{10}$ *n*. Essigsäurelösung bei Temperaturen von 0°, 20° und 40° bestimmt und zwar mit der früher beschriebenen Vorrichtung. Bei der wenig dissociierten Essigsäure ist der Einfluss gross, der Widerstand sinkt, fast unabhängig von der Temperatur, etwas schwächer als proportional der Drucksteigerung, so dass er bei 3700 Atm. nur 0,44 des bei 1 Atm. gemessenen beträgt. Der Widerstand der stark dissociierten $NaCl$-Lösung sinkt viel weniger, bis zu einem Minimum, um dann wieder etwas anzusteigen; je höher die Temperatur, um so geringer ist der Druckeinfluss, und um so eher wird das Minimum erreicht; es beträgt bei 0° 0,854 des bei 1 Atm. gemessenen Widerstandes und liegt bei 2600 Atm.

Aus diesen Beobachtungen an $NaCl$, wo der Einfluss des Druckes auf den Dissociationsgrad jedenfalls nur gering sein kann, berechnet Verfasser unter Berücksichtigung der Kompressibilität die Änderung der Ionen-Reibung mit steigendem Druck, für die ganz ähnliche Gesetze gelten. Die bisher vorliegenden Beobachtungen über die Änderung der inneren Reibung des Wassers selbst mit steigendem Druck stimmen gut mit diesen Schlüssen überein, so dass man in dieser Beziehung die innere Reibung und die Ionen-Reibung identifizieren kann. Auf Grund des Satzes, dass wässerige Lösungen eines Stoffes von verschiedener Konzentration also verschiedenem Binnendruck (**13**, 174) sich gegenüber Druckänderungen so verhalten wie Wasser unter entsprechend verschiedenem äusseren Druck, wird der Einfluss des Druckes auf die innere Reibung von $NaCl$-Lösungen berechnet; er stimmt mit dem von Cohen direkt beobachteten bei nicht sehr konzentrierten Lösungen überein. Ähnliches gilt für die Abhängigkeit der inneren Reibung wässeriger Lösungen von der Konzentration. Unter gewissen unsicheren Voraussetzungen wird ferner die ziemlich starke Abhängigkeit des Dissociationsgrades der Essigsäure vom Druck berechnet; danach verdoppelt Drucksteigerung bis 3600 Atm. die Ionenzahl. Verfasser weist darauf hin, dass der Einfluss geringer Drucke auf die Ionenzahl und die davon abhängigen Grössen vielfach überschätzt wird. *Wiedeburg.*

---

113. Über ein neues Refraktometer mit veränderlichem brechenden Winkel von C. Pulfrich (Ztschr. f. Instr.-Kunde **19**, 335—339. 1899). Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei Glasplatten, von denen die eine den horizontalen Boden des Flüssigkeitsgefässes bildet, die andere in Form eines

kurzen Cylinders vor dem Objektiv des Beobachtungsfernrohrs koaxial mit diesem fest verbunden ist. Das Fernrohr mit dem in die Flüssigkeit eintauchenden Glascylinder ist um eine horizontale Axe drehbar, so dass ein Flüssigkeitsprisma von veränderlichem brechenden Winkel gebildet wird. Mit monochromatischem Licht wird die Unterseite der Bodenplatte streifend beleuchtet und nun das Fernrohr auf den Grenzstrahl eingestellt. Macht dieser in der Flüssigkeit mit der Normalen der Bodenplatte den abgelesenen Winkel e, so berechnet sich der gesuchte Brechungsexponent $n = \frac{1}{\sin e}$. Der Apparat ist also insbesondere auch zur Untersuchung hochbrechender Flüssigkeiten brauchbar. Einem Einstellungsfehler von 1′ (durch mikrometrische Einstellung ist noch 0·1′ abzulesen) entspricht eine Ungenauigkeit von n im Betrag von 3 Einheiten der 4. Dezimale bei $n = 1{\cdot}3$, und von 14 Einheiten bei $n = 2{\cdot}3$. Auch prismenförmige feste Körper können untersucht werden. *Wiedeburg.*

114. Thermodynamische Notizen Nr. 1; über das gewöhnlich angenommene Vorzeichen der spezifischen Wärme von gesättigtem Ätherdampf von K. Tsuruta (Phil. Mag. (5, **48**, 288—297. 1899). Im Gegensatz zu Clausius berechnet Verf. für die spezifische Wärme h von Ätherdampf bei konstanter Dampfmenge auf Grund der bekannten Gleichung:

$$h = \frac{d\varrho}{dT} - \frac{\varrho}{T} + H$$

nicht ein positives, sondern ein negatives Vorzeichen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn für die Verdampfungswärme ϱ als Funktion der Temperatur T die neueren, von Ramsay und Young sowie von Battelli gegebenen Werte benutzt werden; (die spezifische Wärme H des flüssigen Äthers bei konstanter Dampfmenge wird erst auf Grund näherer Diskussion gleich der bei konstantem Druck gesetzt). Die Frage bedarf also experimenteller Entscheidung. *Wiedeburg.*

115. Über die Mischung der Gase von D. Berthelot (Journ. de Phys. [3] **8**, 521—530. 1899). Über den Jnhalt des Aufsatzes ist nach den kurzen Veröffentlichungen in den Comptes rendus bereits **28**, 564 und **30**, 169, 170 berichtet worden. *Wiedeburg.*

116. Die koagulierende Wirkung von Elektrolyten von W. C. D. Whetham (Phil. Mag. [5] **48**, 474—477. 1899). Damit Lösungen verschiedener Elektrolyte gleiche koagulierende Wirkung ausüben auf einen bestimmten kolloidalen Stoff, soll nötig sein, dass gleiche elektrische Ladungen der Ionen gleich oft mit den Teilchen des Kolloids in Berührung kommen. Aus dieser Annahme folgt, dass die Konzentrationen von gleicher Koagulationswirkung sich bei mono-, di-, tri-, tetravalenten Elektrolyten verhalten wie $1 : \frac{1}{x} : \frac{1}{x^2} : \frac{1}{x^3}$, wo x von der Natur des Kolloids abhängt. Die Ergebnisse der Versuche von Linder und Picton (**17**, 184) und von Schulze (1882) stimmen mit dieser Folgerung ziemlich gut überein. *Wiedeburg.*

117. Einige Anwendungen der Molekularvolumina von A. Leduc (Journ. de Phys. [3] **8**, 585—594. 1899). Verf. hat früher die Zustandsgleichung der

realen Gase aufgestellt in der Form:

$$Mpv = RT\varphi,$$

wo M das Molekulargewicht ist und die als relatives Molekularvolumen bezeichnete Grösse φ sich als Funktion von Druck und Temperatur berechnen lässt, sobald die kritischen Werte dieser Grössen bekannt sind — vorausgesetzt, dass der Stoff dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorcht. Er berechnet nun nach dieser Formel die spezifischen Volumina bezw. die Dampfdichten:

$$D = \frac{1}{28{\cdot}973} \frac{M}{\varphi}$$

für einige Dämpfe (Isopentan, Äther, Schwefelkohlenstoff, Wasser) und vergleicht die Werte mit den Beobachtungsergebnissen. Insbesondere werden solche Dämpfe behandelt, bei denen man Dissoziation oder Polymerisation vermutet. Der Entscheid darüber kann ja erst getroffen werden, wenn man die aus physikalischen Gründen zu erwartenden Abweichungen der Dampfdichte vom „theoretischen" Wert, wie sie durch die Grösse φ dargestellt werden, berücksichtigt. Danach ist bei Chlor eine Dissoziation kaum anzunehmen, bei N_2O_4 berechnet sie sich in Übereinstimmung mit der Gibbsschen Formel, wenn auch die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von der Temperatur nicht die theoretisch geforderte zu sein seint. Die Polymerisation des Essigsäuredampfes scheint oberhalb 230° zu verschwinden. *Wiedeburg.*

118. **Über die Änderung des Widerstandes gewisser Amalgame mit der Temperatur** von R. S. Willows (Phil. Mag. (5) 48, 433—456. 1899). Es wurde der elektrische Widerstand verschieden konzentrierter Amalgame von *Zn*, *Sn*, *Cd*, *Mg*, die in flache Glasrohrspiralen eingefüllt waren, für Temperaturen zwischen 15° und 100°, bisweilen 140° C. bestimmt. Namentlich bei *Zn*-Amalgam zeigten sich ausgeprägte Nachwirkungserscheinungen, insofern der Widerstand bei gleicher Temperatur ein verschiedener war, je nachdem diese steigend oder fallend sich einstellte. Die Gestalt der so bei der graphischen Darstellung sich ergebenden Kurven-Schleifen hängt von der Konzentration des Amalgams und von der Art seiner Vorbehandlung ab. Ein Amalgam von 4,8 % *Zn* z. B. zeigte, wenn es unmittelbar nach wiederholten Erwärmungen und Abkühlungen untersucht wurde, ein Minimum des Widerstandes sowohl bei steigender als bei fallender Temperatur (bei etwa 30 bezw. 40°); der Widerstand war im allgemeinen beim Fall geringer als beim Anstieg, indes der Endwiderstand bei 15° höher als der Anfangswiderstand vor dem Erwärmen; war aber das Amalgam bei Zimmertemperatur mehrere Wochen sich selbst überlassen gewesen, wobei der Widerstand allmählich fiel, so zeigte sich ein starker Anstieg des Widerstandes bei Erwärmung, während der fallender Temperatur entsprechende Kurventeil etwa die frühere Gestalt hatte; der Unterschied zwischen Anfangs- und Endwiderstand war infolgedessen wesentlich grösser. Höher konzentrierte Amalgame zeigten bei bestimmten Temperaturen starke Richtungsänderungen der Kurven. Wurde z. B. ein Amalgam von 23,9 % *Zn* erwärmt, so stieg sein Widerstand zunächst an, oberhalb 35° aber wesentlich langsamer, fiel dann bei 68° plötzlich stark ab, um bei weiterer Erwärmung bis 100° wieder etwas anzusteigen; bei Wiederabkühlung ergaben sich zunächst dieselben Werte wie bei der Erwärmung, unterhalb 68° aber ein fortgesetztes Sinken im selben Masse wie oberhalb, unterhalb 25° wieder ein starker Anstieg.

Amalgame von *Sn* und *Cd* zeigten bei steigender Temperatur einen Anstieg

des Widerstandes, der in einem gewissen mittleren Temperaturbereich stärker war als sonst, ebenso bei dem einzigen untersuchten *Mg*-Amalgam (von 1% *Mg*) oberhalb 110° etwas stärker als unterhalb; ein Unterschied des Widerstandes bei fallender und steigender Temperatur trat nur bei *Cd* auf, im Gegensatz zu *Zn* war hier der Widerstand bei der Abkühlung grösser. Es wurden nun andere Eigenschaften der Amalgame daraufhin untersucht, ob auch sie bei denselben Temperaturen wie der Widerstand Besonderheiten aufweisen. Bei den Zinn- und Kadmiumamalgamen zeigte der zeitliche Gang ihrer Abkühlung von höherer Temperatur aus, dass bei denjenigen Temperaturen, zwischen denen die stärkere Änderung des Widerstandes beobachtet wurde, teilweise Änderungen des Aggregatzustandes stattfinden, vermutlich unter Auftreten chemischer Verbindungen zwischen Metall und Quecksilber. Die Zinkamalgame zeigten, was ihre thermische Ausdehnung anlangt, ein grösseres Volumen bei der Abkühlung als bei der Erwärmung. Die thermoelektromotorische Kraft eines solchen Amalgams gegen andere Metalle liess keine Besonderheiten erkennen. Befand sich eine Zinkamalgamkugel inmitten eines Gefässes, dessen Wände allmählich erwärmt bezw. abgekühlt wurden, so zeigte der Gang ihrer durch ein Thermoelement gemessenen Temperatur, dass bei denjenigen Temperaturen, denen starke Richtungsänderungen der Widerstandskurve entsprechen, Vorgänge eintreten, die mit Absorption bezw. Entwickelung von Wärme verbunden sind.

Alle diese Eigenschaften der Zinkamalgame sucht Verf. zu erklären durch die Annahme, dass bei bestimmten Temperaturen chemische Verbindungen von *Zn* und *Hg* (vielleicht verschiedenartige) unter entsprechender Wärmetönung sich bilden bezw. lösen; zum Vergleich zieht er die merkwürdigen Eigenschaften des je nach seiner Zusammensetzung „reversibeln" oder „irreversibeln" Nickelstahls heran, die Guillaume (**17**, 670) in ähnlicher Weise zu erklären gesucht hat.

Wiedeburg.

119. Über ein praktisches Normal für die Thermometrie von H. L. Callendar (Phil. Mag. [5] 48, 519—547. 1899). Eine ausführliche Darlegung der in der letzten Versammlung der British Association diskutierten Grundsätze, nach denen das Platinwiderstandsthermometer zur Festlegung einer wohldefinierten, praktisch brauchbaren Skala für die Messung höherer Temperaturen benutzt werden soll. Bezogen auf diese Skala der „British Association" ergaben sich folgende Fixpunkte:

Schmelzpunkte:		Siedepunkte:	
Zinn	231·9	Anilin	184·1
Wismut	269·2	Naphtalin	218·0
Kadmium	320·7	Benzophenon	305·8
Blei	327·7	Quecksilber	356·7
Zink	419·0	Schwefel	444·5
Antimon	629·5	Kadmium	756
Aluminium	654·5	Zink	916
Silber	961		
Gold	1061		
Kupfer	1082		
Palladium	1550		
Platin	1820		

Wiedeburg

120. Geschwindigkeitskonstanten der Bildung einfacher Äther von W. Sagrebin (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. [1] 31, 19–27. 1899). Verfasser untersuchte die Reaktionsgeschwindigkeit von sulfobenzolsaurem Äthylester auf verschiedene Alkohole. Die Reaktion verläuft nach dem Schema: $C_6H_5SO_2OC_2H_5 + ROH = C_6H_5SO_2OH + C_2H_5OR$. Da die im Laufe der Reaktion entstehenden Stoffe Subhomogenität des Reaktionsgemisches verursachen, wodurch der Verlauf der Reaktion gestört wird, wählte Verfasser stets einen grösseren Überschuss des jeweils zu untersuchenden Alkohols, namentlich wurden auf ein Mol Sulfobenzolesters 15 Mole Alkohol genommen. Dadurch wurde erzielt, dass das Reaktionsgemisch bis zu Ende der Reaktion homogen blieb und die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht wurde, ausserdem ist der Verlauf der Reaktion nunmehr, wie leicht einzusehen ist, erster Ordnung. Die Versuchstemperatur ist 100°. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind wie folgt:

Methylalkohol	2311
Äthylalkohol	1130
Propylalkohol	813
Isobutylalkohol	498
Isoamylalkohol	546
Oktylalkohol	420
Allylalkohol	649
Benzylalkohol	346
Isopropylalkohol	373
Methylhexicarbinol	105

Für die zwei untersuchten tertiären Alkohole konnten keine Konstanten ermittelt werden, da, wie es scheint, die Reaktion durch Nebenreaktionen gestört wird.

M. Herschkowitsch.

121. Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure von A. Sabanejew (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. [1] **31**, 69—76. 1899). Die vom Verfasser dargestellten und untersuchten Salze sind folgende:

1. Saures dithionsaures Hydrazin, $N_2H_4H_2S_2O_6$, dargestellt aus schwefelsaurem Hydrazin und dithionsaurem Baryum: weisse prismatische Krystalle, in Wasser leicht löslich, in der Luft unbeständig, indem die Krystalle Schwefeldioxyd entwickeln und das neutrale dithionsaures Hydrazin $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$ hinterlassen. Das saure dithionsaure Hydrazin ist mit der Amidosulfonsäure HN_2SO_3H polymer. Das neutrale Salz entsteht auch direkt durch Einwirkung von dithionsaurem Baryum auf neutrales Hydrazinsulfat.

2. Neutrales amidosulfonsaures Hydrazin, $NH_2SO_3HN_2H_4$, welches allein (und nicht das saure Salz) aus amidosulfonsaurem Baryum und schwefelsaurem Hydrazin entsteht.

3. Neutrales unterphosphorigsaures Hydrazin, $(N_2H_4)_2H_4P_2O_6$, wurde erhalten durch Neutralisation der unterphosphorigen Säure mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Methylorange. Ein Doppelsalz, $N_2H_4NH_3H_4P_2O_6$, wurde dargestellt aus dem sauren unterphosphorigsaures Hydrazin durch Neutralisation mit Ammoniak in Gegenwart von Methylorange und Einengung der Lösung ohne Erwärmen.

4. Schwefligsaures Hydrazin, $(N_2H_4)_2H_2SO_3$. Leitet man Schwefeldioxyd durch eine wässerige Lösung von Hydrazin, so kann man aus der gelb gewordenen

Lösung durch Auskrystallisierenlassen im Vakuum, resp. in einer Atmosphäre von Schwefeldioxyd oder durch Fällung mit Alkohol einen krystallinischen Körper erhalten, dessen analytische Zusammensetzung dem pyroschwefligen Hydrazin $(N_2H_4)_2S_2O_5$ entspricht. Aus letzterem durch Neutralisation seiner wässerigen Lösung mit Hydrazin entsteht das schwefeligsaure Hydrazin, das an der Luft in das entsprechende schwefelsaure Salz übergeht.

5. Saures salpetersaures Hydrazin wurde erhalten aus salpetersaurem Baryt und schwefelsaurem Hydrazin oder auch durch Neutralisation der Salpetersäure zur Hälfte mit Hydrazin. Das Salz ist sehr unbeständig, zerfällt bei 85° in Stickstoffwasserstoffsäure, Salpetersäure, Stickstoff und Wasser. Die Zersetzung vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich. Interessant ist, dass man durch rasches Erhitzen das Salz sogar bis zum Schmelzpunkt, der bei 103—104° liegt, erwärmen kann. Zum Schluss giebt Verfasser eine einfache Methode zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure an, die für Vorlesungsversuche wohl geeignet sein dürfte. Ein Probierröhrchen mit 1·5 g krystallinischen schwefelsauren Hydrazins und 4 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1·3) wird vorsichtig erwärmt; die sich entwickelnden Gase werden in eine Silbernitratlösung eingeleitet, wobei das unlösliche Silbersalz der Stickstoffwasserstoffsäure sich ausscheidet. Lässt man das Probierröhrchen erkalten, so hört die Gasentwickelung auf. Die Ausbeute der so dargestellten Säure beträgt 12% von dem verbrauchten schwefelsauren Hydrazin. *M. Herschkowitsch.*

---

122. Salze der Pyroübervanadinsäure von P. Melikow und L. Pissarschewsky (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. [1] **31**, 108—115. 1899). Verfasser stellten fest, dass durch Hydratation der Metavanadinsäure infolge der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd die Pyroübervanadinsäure entsteht oder in Formeln ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} NH_4-O-V\!\begin{array}{l}\diagup O\\ \;|\\ \diagdown O\end{array} \\ \quad\;\;\; \| \\ \quad\;\;\; O \\ NH_4-O-V\!\begin{array}{l}\diagup O\\ \;|\\ \diagdown O\end{array} \\ \quad\;\;\; \| \\ \quad\;\;\; O \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} \begin{array}{r} NH_4O\diagdown \\ HO\diagup \end{array}\!V\!\begin{array}{l}\diagup O\\ \;|\\ \diagdown O\end{array} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O \\ \qquad\quad | \\ \begin{array}{r} NO\diagdown \\ NH_4O\diagup \end{array}\!V\!\begin{array}{l}\diagup O\\ \;|\\ \diagdown O\end{array} \end{array}$$

Die Pyproübervanadinsäure bildet mit den Superoxyden entsprechende Salze, so z. B. mit Ammoniumsuperoxyd:

$$\begin{array}{l} \begin{array}{r} NH_4O\diagdown \\ NH_4O-O\diagup \end{array}\!V\!\begin{array}{l}\diagup O\\ \;|\\ \diagdown O\end{array} \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad O \\ \qquad\qquad | \\ \begin{array}{r} NH_4O-O\diagdown \\ NH_4O\diagup \end{array}\!V\!\begin{array}{l}\diagup O\\ \;|\\ \diagdown O\end{array} \end{array}$$

M. Herschkowitsch.

---

123. Über den Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Farbe der Kobaltchloridlösungen von M. Wrewsky (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. [2] **31**, 164—171. 1899). Als Lösungsmittel diente wässeriger Alkohol. Die Resultate der Untersuchung sind wie folgt: eine Verminderung des Gehalts an

Chlorkobalt bedingt eine gewisse Farbenänderung der Lösung; gleichzeitig findet eine Verminderung der spezifischen Wärme der Lösung statt. Dieselbe Farbenveränderung wird auch durch eine Verminderung des Alkoholgehaltes bei unverändertem Gehalt an Kobaltchlorid erzielt, sowie durch blosses Sinkenlassen der Temperatur der Lösung, ohne die Zusammensetzung der letzteren zu ändern. Auch in diesen beiden Fällen ist eine Abnahme der spezifischen Wärme der Lösung zu konstatieren. Der Verfasser schliesst mit einer generellen, aber, wie dem Referenten scheint, unrichtigen Bemerkung, dass die Eigenschaften einer Lösung mit steigender Temperatur sich in derselben Richtung ändern, wie mit steigender Konzentration. *M. Herschkowitsch.*

---

124. Über die spezifische Wärme der wässerigen Schwefelsäurelösungen von E. W. Biron (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. [2] **31**, 171—203. 1899). Als Ausgangsmaterial dienten einerseits das Monohydrat H_2SO_4 und das Bihydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ mit den Schmelzpunkten 10·354°, resp. 8·529°. Die Konzentration der Lösungen, die stets in molekularen Verhältnissen der Schwefelsäure und Wasser hergestellt sind, variierte zwischen H_2SO_4 und $H_2SO_4 + 1600 H_2O$. Verfasser berechnet die Differenz zwischen den spezifischen Wärmen der Lösungen und der jeweiligen Summe der einzelnen Bestandteile. Die Resultate sind in ein Koordinatensystem eingetragen, in dem die Abscisse den Prozentgehalt an Schwefelsäure und die Ordinate die genannte Differenz der spezifischen Wärmen bedeutet. Der Verlauf der Kurve zeigt zwei Maxima — das erste zwischen H_2SO_4 und $H_2SO_4 . H_2O$, das andere in der Nähe der Zusammensetzung $H_2SO_4 \cdot 6 H_2O$ — und zwei Minima — eins in der Nähe von $H_2SO_4 \cdot H_2O$, das andere sehr undeutlich infolge fast parallelen Verlaufes der Kurve zwischen $H_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ und $H_2SO_4 \cdot 19 H_2O$. Von da ab steigt die Kurve regelmässig. Die Hydrate $H_2SO_4 \cdot 2 H_2O$ und $H_2SO_4 \cdot 4 H_2O$ kommen in der Kurve nicht zum Vorschein. Für die Lösungen mit 100 Mole Wasser und mehr auf ein Mol Schwefelsäure verläuft die Kurve geradlinig analog der Kurve der molekularen Leitfähigkeiten derselben Lösungen nach den Messungen von Kohlrausch. *M. Herschkowitsch.*

---

125. Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze von A. Sabanejew. Zweite Abhandlung (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. [3] **31**, 375—383. 1899). Zu der früher schon referierten Abhandlung (diese Zeitschr. **23**, 563) wird nachträglich noch auf folgende Isomere der genannten Basen mit anorganischen Säuren aufmerksam gemacht:

Phosphorigsaures Ammoniumhydroxylamin, $NH_3 \cdot NH_3O \cdot H_3PO_3$, Isomer mit saurem phosphorsauren Ammonium, $(NH_3)_2 H_3PO_4$. Aus den kryoskopischen Daten ergeben sich die i-Werte gleich 2·43, resp. 2·15 für nahezu gleiche, etwa 1·1 % Lösungen.

Saures phosphorigsaures Hydroxylamin, $NH_3O \cdot H_3PO_4$, isomer mit dem sauren phosphorsauren Ammonium, $NH_3 \cdot H_3PO_4$. Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen sind nahezu gleich.

Ausserdem sind noch folgende Isomere der genannten Basen mit organischen Säuren beschrieben.

1. Ameisensaures Hydroxylamin, $HCOOH \cdot NH_3O$,
   saures kohlensaures Ammonium, $(COOH)_2 \cdot NH_3$.

2. Essigsaures Hydroxylamin, $CH_3COOH \cdot NH_3O$,
   glykolsaures Ammonium, $CH_2(OH)COOH \cdot NH_3$.
3. Saures oxalsaures Hydrazin, $(COOH)_2 \cdot N_2H_4$,
   oxaminsaures Hydoxylamin, $NH_2COCOOH \cdot NH_3O$.
4. Saures bernsteinsaures Hydrazin, $C_2H_4(COOH)_2 . N_2H_4$,
   succinaminsaures Hydroxylamin, $NH_2COC_2H_4COOH \cdot NH_3O$.
5. Benzoësaures Hydroxylamin, $C_6H_5COOH \cdot NH_3O$,
   salicylsaures Ammonium, $C_6H_4OHCOOH \cdot NH_3$.
6. Metaamidbenzoësaures Hydroxylamin, $C_6H_4NH_2COOH \cdot NH_3O$,
   salicylsaures Hydrazin, $C_6H_4OHCOOH \cdot N_2H_4$.

Am Schlusse der Abhandlung teilt Verfasser die Beobachtung mit, dass Hydrazinsulfat in wässeriger Lösung in Gegenwart von Platinschwarz sich oxydiert, und zwar ziemlich genau nach der Formel: $4N_2H_4H_2SO_4 + 5O = 3N_2 + 5H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4$. *M. Herschkowitsch.*

---

126. Beitrag zur Kenntnis der kritischen Temperaturen von A. Bulatow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. [4] **31**, 69—81, Abteil. Physik. 1899). Verfasser versucht auf Grund verschiedentlich vorhandener Tabellen eine Beziehung zwischen kritischer Temperatur und Molekulargewicht aufzustellen und findet, dass für verschiedene Körper einer homologen Reihe eine diesbezügliche lineare Gleichung sich empirisch aufstellen lässt. So lautet die Gleichung für die Ester der Fettreihe:

$$t_k = 122 \cdot 5 + 1 \cdot 5 \mu,$$

wo t_k die krit. Temp, und μ das Molekulargewicht bedeutet. Für die genannten Ester lässt sich das kritische Volum als lineare Funktion des Molekulargewichtes darstellen, nämlich:

$$V_k = 0 \cdot 000078 \mu - 0 \cdot 0034.$$

M. Herschkowitsch.

---

127. Über Hydroxylamin von S. Tanatar (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. [3] **31**, 383—386. 1899). Verfasser beschreibt folgende Reaktionen: 1. Schweflige Säure in wässeriger Lösung wird durch Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur zu Schwefelsäure oxydiert, wobei das Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert wird. 2. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydroxylamin entsteht Salzsäure, Chlorammonium und vermutlich Stickstoff. 3. Mit Wasserstoffsuperoxyd giebt Hydroxylamin Salpetersäure und Stickstoff. *M. Herschkowitsch.*

---

128. Beitrag zur Kenntnis der Schwefelsäurehydrate von E. W. Biron (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesell. [5] **31**, 517—522. 1899). Verfasser fand, dass eine Schwefelsäurelösung von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 2H_2O$ einen festen Gefrierpunkt von $-38 \cdot 9^0$ besitzt, der sich mit dem Festwerden eines Teiles der Lösung nicht ändert, sondern konstant bleibt, bis alle Lösung fest geworden ist. Setzt man zu der genannten Lösung Schwefelsäure oder Wasser hinzu, so tritt in beiden Fällen eine Gefrierpunktserniedrigung ein. Daraus schliesst Verfasser, dass $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ eine chemische Verbindung ist. *M. Herschkowitsch.*

---

129. Die Umwandlungstemperatur des neutralen, traubensauren Strychnins von A. Ladenburg und G. Doctor (Ber. **32**, 50—57. 1899). Diese Untersuchung schliesst sich an die frühere Mitteilung (**28**, 755) der Verfasser über partiell racemische Verbindungen an. — Die spezifischen Gewichte sowie die Beziehungen zwischen Drehvermögen und Prozentgehalt wurden für die drei Salze ermittelt zu:

		Spez. Gew.	$[\alpha]_{D^{20}/4}$
I.	Wasserfreies, neutr. Strychninracemat.	1·36653	$-31{\cdot}87924 + 3{\cdot}7487\,p$
II.	„ „ d-Strychnintartrat	1·43218	$-20{\cdot}60725 + 0{\cdot}9367\,p$
III.	„ „ l-Strychnintartrat	1·3405	$-31{\cdot}36342 + 1{\cdot}3564\,p$,

wobei die Beziehung zwischen p und $[\alpha]_D$ in den Grenzen $p = 0{\cdot}5$ und $p = 2\,\%$ gilt. In Verfolgung der früheren Beobachtungen, dass das Racemat bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, stellten die Verfasser durch Löslichkeitsbestimmungen fest, dass sich bei 30° die Löslichkeitskurven des Racemats und des Tartratgemisches einerseits und diejenigen der Tartrate andererseits schneiden. Die Lage der Umwandlungstemperatur wurde ferner durch den Nachweis der Gleichheit des Dampfdrucks der gesättigten Lösung des Tartratgemisches und des bei der Umwandlung unter Aufnahme von Wasser entstehenden Racemats bei 29·50° mit Hilfe des Bremer-Froweinschen Differentialtensimeters festgestellt. Unterhalb 30° ist das Racemat beständig, oberhalb dieser Temperatur wandelt sich das Racemat in das Gemisch der Tartrate um. Im Anschluss an diese Ergebnisse spricht Ladenburg die Ansicht aus, dass die partielle Racemie eine ganz allgemeine Erscheinung sei, und dass die Methode der Spaltung racemischer Stoffe durch optisch aktive Substanzen in der Aufsuchung der Umwandlungspunkte der zunächst entstehenden partiell racemischen Stoffe besteht. *W. Böttger.*

---

130. Die Fehlerqellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens von S. Avery und Benton Dales (Ber. **32**, 64—68. 1899). Die Prüfung der elektrolytischen Abscheidungsmethoden hat ergeben, dass das nach dem Verfahren von Classen aus Oxalatlösung niedergeschlagene Eisen 0·15—0·5 %, das nach Smith aus citronensaurer Lösung gefällte 1·2—5·0 % Kohlenstoff enthält. Die Bestimmung aus Metaphosphatlösung führt ebenfalls zu höheren Werten, was von einem Gehalt an Phosphor und Kohlenstoff herrührt. *W. Böttger.*

---

131. Alkoholische Gärung ohne Hefezellen von Eduard Buchner und Rudolf Rapp, (Ber. **32**, 127—137. 1899). Die Verfasser, welche die Gärwirkung des Hefepresssaftes auf einen enzymähnlichen Stoff zurückführen und demnach Vertreter der Enzymtheorie sind, wenden sich gegen die von Abeles für die Auffassung, dass lebendes Protoplasma der Träger der Gärwirkung ist, angeführten Gründe. Der experimentelle Teil der Abhandlung erstreckt sich auf den Nachweis, dass durch Zentrifugieren des Saftes keine Trennung in eine obere, weniger wirksame und eine untere, wegen etwaigen Plasmagehaltes gärkräftigen Schicht möglich ist, dass getrockneter Presssaft beim Aufbewahren nach 2 Monaten (wohl aber nach längerer Zeit) keine Beeinträchtigung seiner Wirkung zeigt, und dass Glycerinzusatz die Gärkraft von Presssaft nicht verändert, während bei entsprechenden Versuchen mit lebender Hefe nur nach Massgabe der vor-

handenen Zymase Bildung von Kohlensäure eintritt. — Die Ergebnisse der zur Widerlegung der Ansichten von Abeles angestellten Versuche sprechen für die Berechtigung der Enzymtheorie. Speziell die von Abeles studierte Giftwirkung gewisser Stoffe auf Presssaft ist deshalb nicht als entscheidend über die Zweckmässigkeit der beiden Theorien anzusehen, weil nach älteren Beobachtungen und nach den Untersuchungen von Bredig und Müller von Berneck (**31,** 324) Giftwirkung auch bei anorganischen Fermenten vorkommt. *W. Böttger.*

---

132. Über Dichte und Molekulargewicht des Ozons von A. Ladenburg (Ber. **32,** 221—22. 1899). Die von Staedel und Gröger gegen die Angaben des Verfassers erhobenen Einwände weist der Verfasser als unzutreffend zurück und hält die aus dem Werte der Dampfdichte des in Frage stehenden Präparates abgeleitete Folgerung, dass das Normalgewicht des Ozons 48 betrage, aufrecht.
W. Böttger.

---

133. Zur Kenntnis des Hydroxylamins von S. Tanatar (Ber. **32,** 241—44. 1899). Zur Klärung der Ansichten über die Konstitution dieses Stoffes führt der Verfasser folgende Beobachtungen an. 1. Hydroxylamin oxydiert schweflige Säure in saurer Lösung, indem es zu NH_3 reduziert wird. 2. Trockenes Phosphorpentachlorid und das Hydrochlorid setzen sich um unter Entwickelung von HCl und Bildung von Salmiak. 3. Wasserstoffsuperoxyd giebt mit Hydroxylamin in saurer und (aber erheblich rascher) in alkalischer Lösung Stickstoff und Salpetersäure, aber kein Stickoxydul. Nach der Auffassung des Verfassers sprechen diese Beobachtungen für die von E. Wagner ausgesprochene Ansicht, dass der erwähnte Stoff gewisse Ähnlichkeit mit Wasserstoffsuperoxyd besitzt.

Demgegenüber hebt der Referent hervor, dass der unter 3. erwähnte Vorgang wegen der geringen Durchsichtigkeit infolge mehrerer Reaktionen zur Herleitung von Konstitutionsbeziehungen wenig geeignet erscheint. Ebenso ist aus der Thatsache, dass Hydroxylamin für gewisse Stoffe Reduktionsmittel, anderen gegenüber Oxydationsmittel ist, und dass diese Beziehungen in saurer, resp. alkalischer Lösung wegen der verschiedenen Beeinflussung des Oxydationspotentials andere sind, nicht ohne weiteres die Folgerung abzuleiten. *W. Böttger.*

---

134. Über Säure- und Alkalistabilität stereoisomerer Oxime von Richard Abegg, (Ber. **32,** 291—97. 1899). In dieser Abhandlung macht der Verfasser den interessanten Versuch, einige von Hantzsch (Ber. **25,** 2164) schon empirisch gefundene Regelmässigkeiten über die Stabilitätsverhältnisse von Oximen mit anderen zahlenmässig festgestellten Beziehungen zu verknüpfen. Der leitende Gedanke ist derselbe, welcher der von Ostwald über die Dissociationsverhältnisse zweibasischer Säuren (**9,** 556) geäusserten Auffassung zu Grunde liegt. Die Stabilität der Oxime, welche sich in saurer und alkalischer Lösung verschieden, und zwar in ersterer wie Basen, in letzterer wie Säuren verhalten, welche also Kationen $R_1R_2C \underset{\cdot}{=} NHOH$, resp. Anionen $R_1R_2C \overline{=} NO'$ bilden können, ist durch die Natur der Gruppen R_1 und R_2 bestimmt. Diese Beeinflussung soll in einer verschiedenen Verteilung der Ladung auf der Oximgruppe oder darin bestehen, dass die verschiedenen Gruppen verschiedenartig elektrisch geladen sind. Ist

R_1 so beschaffen, dass die Gruppe in stärkerem Masse als R_2 wie ein positiv geladener Körper wirkt, so wird in saurer Lösung der beständigen Form die Konfiguration $\underset{NH \cdot OH \cdot}{\overset{R_1 CR_2,}{\|}}$ in alkalischer, dagegen $\underset{'ON}{\overset{R_1 CR_2}{\|}}$ zuzuschreiben sein. Diese Verhältnisse lassen sich auch auf andere Stoffe übertragen. Als positiv wird ein solches Radikal bezeichnet, welches für anderes substituiert, in einem Kation die Dissociationskonstante vergrössert, in einem Anion verkleinert. Die nach diesen Gesichtspunkten aus den Arbeiten von **Ostwald** (**3,** 148) und **Bredig** (**13,** 306) ermittelte Spannungsreihe hat die folgende Ordnung: $-COOH$ und Cl, arom. Reste z. B. C_6H_5, H, aliphat. Reste z. B. CH_3 $+$. Der Verfasser belegt seine Ansichten durch Beispiele, deren Dissociations- und Stabilitätsverhältnisse bekannt sind. Die Ausdehnung dieser Auffassung auf die Oxime in neutraler Lösung unter der Annahme, dass die Formeln für dieselben vom Ammoniak herzuleiten sind, dass sie sich also wie Basen verhalten, führt zu Ergebnissen, die mit der bekannten Erscheinung in Einklang stehen, dass in vielen Fällen (nach dieser Ansicht, wenn die Gruppen in der Spannungsreihe weit voneinander abstehen) nur ein Isomeres bekannt ist. Der Verfasser hebt die zu erwartende, aber in gegebenen Fällen nicht unüberwindbare Schwierigkeit hervor, die darin besteht, den Charakter der verschiedenen Gruppen aus den Affinitätsgrössen zu bestimmen.

W. Böttger.

---

135. Zur Kenntnis des Hydroxylamins von F. **Raschig** (Ber. **32,** 394. 1899). Der Verfasser weist unter Bezugnahme auf die Angabe von **Tanatar** (S. 645) darauf hin, dass sich bei der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und schwefliger Säure nach seinen früheren Untersuchungen Sulfaminsäure bildet. Ammoniumsulfat soll nur durch sekundäre Spaltung unter Wasseraufnahme entstehen.

W. Böttger.

---

136. Chromtetroxydcyankalium von O. F. **Wiede** (Ber. **32,** 378—387. 1899). Der Verfasser teilt im Anschluss an frühere Abhandlungen über Stoffe mit, welche sich vom Chromtetroxyd und von der Überchromsäure herleiten. Über die beschriebenen Stoffe ist zu erwähnen, dass eine dem Chromtetroxydammoniak entsprechende Verbindung mit Kaliumcyanid ($CrO_4 \cdot 3KCN$), in krystallinischem Zustande erhalten wird, wenn die Ammoniakverbindung mit einer Lösung von KCN auf 60° erwärmt und mit Alkohol versetzt wird. Dieser Stoff ist äusserst instabil, so dass der geringste äusere Anlass heftige Zersetzung einleitet. — Der Verfasser fasst die Verbindung als Salz der Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure auf, doch muss hervorgehoben werden, dass sichere Anhaltspunkte dafür in dieser Abhandlung kaum vorliegen.

W. Böttger.

---

137. Über zwei Formen des B-Aminocrotonsäureesters von **Robert Behrend** (Ber. **32,** 544—46. 1899). Die abweichenden Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung haben den Verfasser veranlasst, Versuche über diese Erscheinung anzustellen. Das Ergebnis derselben ist, dass es zwei Formen des Esters giebt, welche um 20°, resp. 33°, schmelzen und welche nach etwas abweichenden Verfahren erhalten werden. Die beiden Formen stehen in der Beziehung zu einander, dass aus der flüssigen Phase freiwillig nur die bei 20°

schmelzende erstarrt, beim Impfen mit Krystallen der anderen Form scheidet sich die letztere ab. Diese ist die stabilere Form, da sich die klaren, prismatischen Krystalle der niedrig schmelzenden Modifikation unter Trübung und Erwärmung in die bei 33° schmelzende umwandeln. Der Verf. beabsichtigt, die Lage der Schmelzpunkte genauer zu bestimmen, sowie die Frage zu entscheiden, ob es sich um einen Fall physikalischer oder gleichzeitig chemischer Isomerie handelt.

Liegt, wie es allem Anschein nach der Fall ist, nur Polymorphie vor, so handelt es sich jedenfalls um einen Fall von Monotropie (Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**[2], 443), in welchem es nur eine stabile feste Form giebt, da der Umwandlungspunkt oberhalb der Schmelzpunkte liegt. *W. Böttger.*

---

138. Notiz über die Konstitution des Hydroxylamins von J. W. Brühl (Ber. **32**, 507—508. 1899). Der Verf. wendet sich gegen die von Tanatar (S. 645) für die Beurteilung der Ähnlichkeit der Konstitution von Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd angeführten Reaktionen und hebt hervor, dass, wenn man im Sinne der Strukturlehre von einer Konstitutionsformel reden könne, nach den spektroskopischen Konstanten nur die Auffassung NH_2OH die richtige, und dass aus denselben Gründen die Verschiedenheit von Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd erwiesen sei. *W. Böttger.*

---

139. Das Verhalten von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton gegen Hefe von O. Emmerling (Ber. **32**, 542—544. 1899). Die Untersuchung bezweckt eine Bestätigung der Beobachtung von Piloty und Wohl. dass Glycerose, deren Hauptbestandteile Dioxyaceton und Glycerinaldehyd sind, durch Hefe nicht vergärbar ist. Die dabei befolgte Methode der Darstellung von Glycerose ist insofern interessant, als nach dem Vorgange von Grimaux (Compt. rend. **104**, 1276) Platinschwarz als Sauerstoffüberträger diente. Nach den Angaben des Verfassers ist die Geschwindigkeit des Vorganges so beträchtlich, dass bei Verwendung von reinem Glycerin Erhitzung unter Feuererscheinung eintritt. *W. Böttger.*

---

140. Zur Kenntnis der Isonitrokörper von A. Hantzsch und A. Veit (Ber. **32**, 607—627. 1899). Die Untersuchung, welche im Anschluss an die Darlegung von Hantzsch (**32**, 165) die Isomerieverhältnisse der Nitro- und Isonitrokörper behandelt, ist deshalb besonders beachtenswert, weil sich bei dieser Klasse von Stoffen die tautomeren Formen nicht nur nachweisen, sondern weil sich die Umwandlungsbeziehungen quantitativ durch Beobachtungen der Leitfähigkeit verfolgen lassen. Die Verhältnisse liegen z. B. beim Nitromethan so, dass in wässeriger Lösung die echte Form $CH_3.NO_2$ die beständigere ist. Wird die äquivalente Menge einer Base zugegeben, so entsteht das Salz, welches sich von der Isoform CH_2NOOH ableitet. Durch die entsprechende Menge einer stärkeren Säure wird das Isonitromethan in Freiheit gesetzt, wandelt sich aber wegen der Unbeständigkeit in die echte Form um. In beiden Fällen können die Veränderungen durch Abnahmed er Leitfähigkeit, im ersten wegen Verschwindens von OH'-Ionen, im zweiten wegen der Abnahme der Menge der elektrolytisch dissociierten Form verfolgt werden.

Die Verhältnisse werden besonders durchsichtig, wenn man die Umwandlung

nach dem Schema:

$$R.CH_2NO_2 = xRCH:N:O.O' + xH^{\cdot} + (1-x)RCH = N:O.OH$$

formuliert und darauf das Massenwirkungsgesetz anwendet. Es ergiebt sich dann, dass in jedem Falle das Gleichgewicht durch die Konzentrationen der in Betracht kommenden Stoffe bestimmt ist. Stört man das Gleichgewicht, etwa durch Zugabe von OH', so wird sich der Vorgang abspielen, welcher sich dieser Änderung widersetzt, es werden die Stoffe auf der rechten Seite der Gleichung auf Kosten der links stehenden gebildet, bis der Gleichgewichtszustand wieder erreicht ist. Eine entsprechende Veränderung der Konzentrationen tritt ein, wenn irgend eine andere Gleichgewichtsbedingung verändert, z. B. die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen vergrössert wird. Immer aber sind alle Stoffe in Betracht zu ziehen, wenn auch in den einzelnen Fällen im Gleichgewicht nur die Bestandteile der einen oder der anderen Seite vorzuliegen scheinen. Mit diesen Betrachtungen decken sich die Beobachtungen, über welche die Verfasser berichten. Es lässt sich eine Stabilitätsreihe aufstellen, wo die instabilen Isonitroparaffine an der einen, die α-Isonitroketone und Isonitrobarbitursäuren an der anderen Seite stehen. Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung in den einzelnen Fällen nicht in allzu weiten Grenzen schwankt, könnte die Stabilität als annäherndes Mass (mit gewissen Einschränkungen) für die erwähnte Gleichgewichtskonstante angesehen werden. Damit in Einklang steht die Beobachtung der Verfasser, dass sich die Isonitrokörper hinsichtlich ihrer Stärke in dieselbe Reihe ordnen, wie bezüglich der Stabilität.

Hinsichtlich der Löslichkeit besteht die Regelmässigkeit, dass die Isoverbindungen leichter löslich sind. Dies steht, wie die Verfasser bemerken, damit in Zusammenhang, dass diese Stoffe hydroxydhaltig sind, ferner aber auch mit der Ionenbildung. Besondere Schwierigkeiten sind mit der Aufklärung dieser Verhältnisse deshalb verbunden, weil Alkalien und Säuren Zersetzungen bewirken. Isonitromethan und -äthan sind schwache Säuren, da die Alkalisalze deutlich alkalisch reagieren. Isonitroäthannatrium bildet sich rascher als die entgegengesetzte Umwandlung der durch Säure in Freiheit gesetzten Säure in die echte Nitroverbindung erfolgt. — Nitropentan, Phenylisonitromethan, p-Nitrophenylnitromethan ergaben ähnliche Verhältnisse. Von letzterem Stoff ist ein rotes und bei tieferen Temperaturen ein grünes Na-Salz beobachtet worden. Vom Ammonium- und Kuprisalz existieren anscheinend auch zwei Modifikationen, deren Natur noch aufgeklärt werden soll.

Isonitroacetophenon ist eine so stabile Säure, dass die Leitfähigkeit und daraus die Affinitätsgrösse ($K = 0.0063$ bei 25°) bestimmt werden konnte. Vom Isonitroaceton konnte gezeigt werden, dass es ein guter Elektrolyt ist und dass das Na-Salz neutral reagiert.

Die Konstante für Isodinitromethan ist 0·0143 bei 0° und 0·0268 bei 25°, der Temperaturkoëffizient ist 0·0207. Monobromdinitromethan ist eine noch stärkere Säure.

Dinitroäthan zeigt insofern abweichendes Verhalten, als die Isoform sehr unbeständig ist. Hier handelt es sich aber wohl nicht nur um eine abnorm grosse Geschwindigkeit, sondern um eine durch den Wert der Gleichgewichtskonstanten bedingte Beschleunigung der Umwandlung. *W. Böttger.*

141. Über Nitroform von A. Hantzsch und A. Rinckenberger (Ber. **32**, 628—641. 1899). Die Untersuchung bildet eine Ergänzung zu der im vorhergehenden Referat mitgeteilten. In diesem Falle ist die Isoform in der Lösung die beständigere, d. h. nach der obigen Darlegung, die Konzentration ist unter den betrachteten Bedingungen (im Gleichgewicht) grösser als die des echten Nitroforms. Die Absorptionsverhältnisse der Isonitroformionen und des Isonitroforms im festen Zustande sind wenig verschieden, dagegen sind die Lösungen des Nitroforms in wasserfreien Lösungsmitteln farblos. Die wässerigen, gelb gefärbten Lösungen gehen bei starkem Überschuss konzentrierter Mineralsäuren in die farblosen Lösungen des Nitroforms über. Das reine Nitroform ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit. Durch Erstarren kann im Sinne der Ansicht von Hantzsch farbloses echtes Nitroform erhalten werden.

Die Salze erleiden im festen Zustande langsam Zersetzung, deren Geschwindigkeit mit Erhöhung der Temperatur rasch zunimmt; zwischen 97 und 99° liegt der Explosionspunkt.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen geht in Übereinstimmung mit allen anderen Erscheinungen hervor, dass sich Nitroform in der wässerigen Lösung wie eine starke Säure beträgt, die bei v_{512} zu 95% in die Ionen zerfallen ist. Δ ist, am K-Salz bei 25° ermittelt, 12·6, die Wanderungsgeschwindigkeit des Isonitroformions ist etwa 49·9. Ohne auf die interessanten Umwandlungen, über welche die Verfasser berichten, im einzelnen einzugehen, soll nur erwähnt werden, dass während wässeriges Kali mit Nitroform Dinitroäthankalium giebt, durch alkoholisches Kali das Salz eines Alkoholates des Dinitroäthans entsteht, welches die Verfasser als Dinitroäthanestersäure, $CH_3 \cdot NO_2 \cdot CH \cdot NO \cdot OH \cdot OC_2H_5$, auffassen. Dieses letztere ist eine stärkere Säure ($K = 0{\cdot}0164$) als Dinitroäthan; das K-Salz der Estersäure geht durch Kochen mit Wasser nicht in Dinitroäthankalium über. Umgekehrt entsteht das Alkoholat aber nicht aus Dinitroäthan, resp. Dinitroäthankalium und Alkohol. *W. Böttger.*

---

142. Über Cyanoform von A. Hantzsch und G. Osswald (Ber. **32**, 641—650. 1899). Es genügt, mit Bezug auf diesen Stoff auf die allgemeinen Verhältnisse, wie sie beim Nitroform (s. vorhergeh. Ref.) gefunden sind, hinzuweisen. Die Tautomerieverhältnisse werden durch das Schema:

$$(CN)_3CH = x(CN)_2\,C:CN' + xH^{\cdot} + (1-x)\,(CN)_2\,C:CNH$$

veranschaulicht. Cyanoform verhält sich in jeder Beziehung wie eine starke einbasische Säure. Die Verfasser weisen darauf hin, dass $\Delta_{1024-64}$ für das Natriumsalz nur sechs Einheiten beträgt, unterlassen aber zu erwähnen, dass $\Delta_{1024-32}$ anscheinend etwa neun Einheiten betragen wird, welche Abweichung von dem empirischen Wert bei den beobachteten Schwankungen nicht befremdet. Über die Beobachtung, dass der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit des Isocyanoforms nur so gross wie derjenige von Salzsäure ist, bemerken die Verfasser, dass eine partielle Umlagerung des Isocyanoforms zu Cyanoform in diesen Lösungen unwahrscheinlich sei. Diese Folgerung scheint dem Referenten nicht notwendig und mit den übrigen Beobachtungen nicht vereinbar. Nimmt man an, dass die Umlagerung der echten in die Isoform ein mit Wärmeverbrauch verbundener Vorgang ist, so kann ein derartiger Wärmeverbrauch, also auch ein grosser Temperaturkoëffizient, nur da beobachtet werden, wo noch eine bemerkliche Vermehrung der Isoform auf Kosten der echten durch Wärmezufuhr eintritt. Wenn dies nicht

stattfindet, so ist dies ebenso verständlich wie etwa die Erscheinung, dass die molekulare Leitfähigkeit von starken Elektrolyten von einer gewissen Verdünnung ab, wegen der nicht beobachtbaren Zunahme des Zerfalls in Ionen, konstant bleibt. Für schwächere Säuren ist ein grösserer Temperaturkoëffizient eher zu erwarten, aber nicht notwendig. Dies trifft beim Isodinitromethan thatsächlich zu. Ausserdem kommt jedoch noch hinzu, dass der Temperaturkoëffizient der Tautomerisation mit dem Werte der Tautomerisationswärme verknüpft ist, welche von Fall zu Fall verschieden sein kann. *W. Böttger.*

---

143. Triphenylvinylalkohol oder Triphenyläthanon von Heinrich Biltz (Ber. **32,** 650—658. 1899). Der Verfasser hat bei Gelegenheit der Untersuchung zur Entscheidung über die Konstitution dieses Stoffes die Absorption für schnell schwingende elektrische Wellen geprüft und hat an Stoffen, über deren Konstitution bestimmte Annahmen bestehen, sowie bei diesem Stoffe in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten eine Bestätigung der Drudeschen Regel (**23,** 270) gefunden. Der Verfasser weist darauf hin, dass es notwendig ist, die geschmolzenen Verbindungen der Prüfung zu unterwerfen, da feste Stoffe vielfach nicht absorbieren. In zwei Fällen stimmte die obige Regel nicht. *W. Böttger.*

---

144. Das periodische System der Elemente von Mendelejeff und die neuen Bestandteile der atmosphärischen Luft von A. Piccini (Zeitschr. Anorg. Ch. **19,** 295—305. 1899). Die Anregung zu dieser Abhandlung boten Einwände, welche gegen die Zweckmässigkeit des periodischen Systems gemacht wurden wegen der aus der Unterbringung der neuentdeckten Elemente erwachsenden Schwierigkeiten. Der leitende Gedanke gipfelt darin, dass die periodische Wiederkehr vorwiegend chemischer Eigenschaften bei Anordnung der Elemente nach dem Atomgewicht Mendelejeff zur Aufstellung des Systems geführt habe. Erst später habe der Begründer der periodischen Veränderung physikalischer Eigenschaften mehr Bedeutung beigelegt. Für den Ausbau des Systems und für die Einfügung neuer Elemente sind deshalb in erster Linie die chemischen Beziehungen massgebend. Deshalb ist es unmöglich, Elemente, welche nach unseren Kenntnissen zu anderen keine Verwandtschaftsbeziehungen besitzen, im Systeme unterzubringen, und es ist unbegründet, die Zweckmässigkeit des Systems aus diesem Grunde anzuzweifeln. Eine Systematik, die auch die fraglichen Stoffe umfasst, ist damit nicht ausgeschlossen, nur sind für die Klassifikation andere Gesichtspunkte heranzuziehen. Der Verfasser vertritt den Standpunkt, dass sich die neuen Stoffe nicht als Elemente im gebräuchlichen Sinne erweisen werden. *W. Böttger.*

---

145. Über die Gase des Argon-Helium-Typus und das periodische System von Bohuslav Brauner (Ber. **32,** 708—712. 1899). Der Verfasser wendet sich gegen die Auffassung, dass die folgenden Gase mit den entsprechenden Normalgewichten: Helium (4), Neon (20), Argon (39.92), Metargon (circa 40), Krypton (circa 40) und Xenon (circa 65) als Elemente aufzufassen und dementsprechend in das periodische System einzureihen seien. Zur Widerlegung der allgemein anerkannten Ansicht werden die von Piccini (s. vorhergeh. Ref.) geäusserten Beweggründe, sowie die Beobachtung angeführt, dass das Spektrum des Metargons mit

dem Swan-Spektrum des Kohlenstoffs identisch ist. Daraus wird der Schluss gezogen, dass Metargon eine Verbindung des Kohlenstoffs ist. Damit in Widerspruch steht die als beweiskräftig für die Einatomigkeit dieser Elemente angesehene Thatsache, dass der Faktor $\frac{cp}{Co}$ für dieselben 1·66 ist. Der Verfasser sieht vielmehr die beim Metargon gefundenen Verhältnisse als Beweis dafür an, dass nicht alle Gase mit dem Faktor 1·66 einatomig sind.

Mit der bisher beobachteten Unzerlegbarkeit steht die geringe Reaktionsfähigkeit dieser Stoffe in Zusammenhang. Der Verfasser erörtert den Satz, dass nicht alle Gase, welche die Übereinstimmung dieser Eigenschaften besitzen, aus Elementaratomen bestehen. Die Einfügung dieser Elemente in das periodische System begegnet auch insofern Schwierigkeiten, als dieselben zwischen Elemente wie Chlor und Kalium mit den höchsten Werten der Atomvolume einzureihen wären; das Atomvolum ist aber nach Mendelejeff eine Funktion der Reaktionsfähigkeit, so dass sich auch hinsichtlich dieser sonst zutreffenden Regelmässigkeit ein Widerspruch ergiebt.

Bezüglich der Äusserung des Verfassers, dass die Einreihung des Argons zwischen Chlor und Kalium, resp. diejenige des Tellurs (127·7) zwischen Jod (126·9) und Cäsium (132.9) unzulässig sei, verweist der Referent auf die inzwischen veröffentlichte Ansicht von Ostwald [Grundriss (3. Aufl.), S. 46]. *W. Böttger.*

---

146. Zur Frage des Kohlenstoffgehaltes elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens von Hans Verwer und Friedrich Groll (Ber. **32**, 806—809. 1899). Die aus Anlass der Angaben von Avery und Benton Dalles (S. 644) unternommene Prüfung der Classenschen Methode hat ergeben, dass Eisen unter diesen Bedingungen kohlenstofffrei und vollständig aus der Lösung gefällt wird. Die Unterschiede zwischen den berechneten und gefundenen Eisenmengen liegen alle in der Richtung, dass letztere kleiner sind, und zwar betragen die Abweichungen etwa 0·4 %, in einem Falle nur 1.7 %. *W. Böttger.*

---

147. Über die zwei Formen des β-Aminocrotonsäureesters von E. Knoevenagel (Ber. **32**, 853—857. 1899). Der Verfasser bestätigt die Angaben von Behrend (Seite 646) und berichtet über Versuche, welche die Ansicht bestätigen, dass hier ein Fall von Polymorphie vorliegt. Der Schmelzpunkt der instabilen Form wurde bei 23—24°, der der stabilen bei 34° gefunden.

Die beobachtete Übereinstimmung des spezifischen Gewichts und die Brechung der beiden verflüssigten Formen ist jedoch kein sicheres Kriterium für physikalische Isomerie (Polymorphie), weil der Fall möglich ist, dass der Gleichgewichtszustand in der flüssigen Phase zwischen den Formen mit verschiedenen Strukturformeln ebenso rasch eintritt, als die Wärmezufuhr erfolgt. *W. Böttger.*

---

148. Über die racemische Umwandlung des Kaliumracemats von J. H. van't Hoff und Wolf Müller (Ber. **32**, 857—859. 1899). Als orientierendes Moment für die Beurteilung der Lage der Umwandlungstemperatur eines Racemkörpers in die Antipoden führen die Verfasser die Kenntnis des Krystallwassergehaltes der in Betracht kommenden Stoffe an. Kaliumracemat krystallisiert mit

$2H_2O$, das Tartrat mit $^1/_2H_2O$, beim *Na*-Salz liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Es ist hiernach möglich, dass sich Kaliumtartrat bei Erhöhung der Temperatur unter Wasserabgabe bildet, während beim Natriumracemat die Spaltung bei Erniedrigung der Temperatur eintritt.

Thatsächlich tritt der Zerfall des Kaliumracemats, von dem es zwei Hydrate giebt, mit Temperatursteigerung ein. Das metastabile Monohydrat spaltet gegen 30° Wasser ab. Das Bihydrat zeigt die Umwandlung scharf bei 71·78°.

W. Böttger.

---

149. Über die heteromorphen (allotropen) Modifikationen des Phosphors und des Arsens, sowie des Einfach-Schwefeleisens von G. Linck (Ber. **32**, 881—897. 1899). Der Verfasser erläutert einige Gesetzmässigkeiten, welche, wie an einigen Beispielen gezeigt wird, dazu dienen sollen, die krystallographischen, physikalischen und chemischen Beziehungen der verschiedenen Modifikationen verwandter Elemente oder einer Verbindung zu finden. Der Verfasser nennt solche aus einem gleichen Rest und wechselnden verwandten Elementen des periodischen Systems bestehende Stoffe eutropisch, welche bei ähnlicher Krystallform ähnliche, aber den Atom- resp. Molekulargewichten äquivalent sich ändernde, geometrische, physikalische und chemische Konstanten haben. — Es werden ferner die Gesetze abgeleitet, dass bei regulär krystallisierenden eutropischen Stoffen, für welche das Krystallvolum $KV = 1$, die Quotienten aus dem Molekulargewicht in die spezifischen Gewichte $\frac{D}{M}$ oder die reziproken Werte der Molekularvolume in einfachem rationalen Verhältnis zu einander stehen, und dass bei allen nicht regulär krystallisierenden Stoffen die Molekularvolume in einfachem rationalen Verhältnis stehen, wenn letztere durch das Krystallvolum dividiert werden. Für die heteromorphen Modifikationen eines Stoffes, für welche die Molekulargewichte in einfachem rationellen Verhältnis stehen, besteht dieselbe Beziehung bezüglich der Quotienten aus den Molekularvolumen und den Krystallvolumen. Mit Hilfe dieser Gesetzmässigkeiten hat der Verfasser folgende interessanten Ergebnisse gefunden.

Der rhomboëdrische rote Phophor, welcher nach Hittorf mit dem rhomboëdrischen *As*, *Sb*, *Bi* isomorph sein soll, ist damit nicht eutropisch und somit auch nicht isomorph.

Die häufig vermutete Eutropie zwischen dem Arsenspiegel und dem regulären farblosen Phosphor erweist sich bei Anwendung der erwähnten Gesetze als nicht stattfindend, vielmehr stimmen alle Eigenschaften des Arsenspiegels mit der Annahme überein, dass dieses Arsen hexagonal-rhomboëdrisch und mit rotem Phosphor eutropisch ist. Die sich nunmehr erhebende Frage nach der Existenz einer mit dem regulären Phosphor eutropischen Arsenmodifikation ist nach dem Verfasser dahin zu beantworten, dass thatsächlich eine solche existiert. Dieselbe entsteht als gelber Anflug von ähnlicher Beschaffenheit wie Schwefelblumen, wenn Arsen im Kohlensäurestrome erhitzt und bei niederen Temperaturen kondensiert wird. Die Modifikation ist sehr unbeständig und wandelt sich schnell in das rhomboëdrische Arsen des Arsenspiegels um. Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff kann es in schönen Krystallen erhalten werden.

Mit dem regulären Phosphor teilt es den ausgeprägten Knoblauchgeruch, die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, grosse Flüchtig- und Oxydierbarkeit,

ferner die Umwandelbarkeit besonders unter dem Einflusse violetter oder ultravioletter Strahlen.

Der Dampf ist farblos, die sogenannten gelben Dämpfe sind fein verteiltes Arsen.

Aus den Betrachtungen über Troilit und Magnetkies ergiebt sich, dass diese Mineralien mit dem Einfach-Schwefeleisen krystallographisch identisch sind. Der Unterschied in der Zusammensetzung wird darauf zurückgeführt, dass sich Troilit bei Überschuss von Eisen, Magnetkies bei Überschuss von Schwefel gebildet hat.

W. Böttger.

---

150. **Das Verhalten der Halogensauerstoffsäuren dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber** von S. Tanatar (Ber. **32,** 1013—1015. 1899). Zur Aufklärung der Entwickelung von Sauerstoff aus unterchloriger Säure, resp. ihren Salzen und Wasserstoffsuperoxyd hat der Verfasser das Verhalten des letzteren gegen Überchlorsäure und Chlorsäure studiert. Bei der Wechselwirkung mit Perchloraten findet sehr langsame, bei Gegenwart von Alkali rasche Zersetzung des Superoxyds statt. Freie Säure wird auch nicht verändert. Es wurden weder sauerstoffärmere, noch sauerstoffreichere Produkte nachgewiesen. — Kaliumchlorat wird ebenfalls nicht verändert. Der Verfasser spricht die Vermutung aus, dass das Verhalten damit in Zusammenhang steht, dass sich durch Oxydation durch Hypochlorit ein höheres Oxyd des Wasserstoffs als das Superoxyd bildet, welches rasch zerfällt. Überjodsäure verhält sich insofern anders als Überchlorsäure als das Salz der ersteren, sowie die Säure selbst mit Wasserstoffsuperoxyd stürmisch Sauerstoff entwickelt unter Bildung von Jodsäure. Jodid konnte nicht nachgewiesen werden. Jodsäure wie ihr Natriumsalz bewirken lebhafte Sauerstoffentwickelung mit Wasserstoffsuperoxyd. — Mit Bromsäure giebt Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwickelung Bromwasserstoff und Brom. *W. Böttger.*

---

151. **Zur Kenntnis des Hydroxylamins** von S. Tanatar (Ber. **32,** 1016. 1899). Der Verfasser giebt an, dass das Produkt der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und schwefliger Säure (Seite 645) Ammonsulfat ist. Dies erklärt sich durch eine Umsetzung der nach Raschig (Seite 646) primär gebildeten Sulfaminsäure.

Gegenüber der Notiz von Brühl (Seite 647) erwähnt der Verfasser dass seine erste Veröffentlichung die Hervorhebung des ähnlichen Verhaltens aber nicht analoger Struktur von Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd bezwecke.

W. Böttger.

---

152. **Über das Wismutoxydul** von L. Vanino und F. Treubert (Ber. **32,** 1072—1081. 1899). Durch Einwände von R. Schneider veranlasst, haben die Verfasser neuerdings Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt, ob bei Reduktion von Wismutsalzen durch Zinnchlorür Wismutoxydul oder ein Gemenge von Oxyd und Metall entsteht. Die Ergebnisse der Versuche werden im Sinne der letzteren, von den Verfassern vertretenen Ansicht gedeutet. *W. Böttger.*

---

153. **Über Silicomesoxalsäure** von L. Gattermann und E. Ellery (Ber. **32,** 1114—1116. 1899). Dieser Stoff entsteht, wenn Siliciumoktochlorid der lang-

samen Einwirkung feuchter Luft überlassen wird. Die Silicomesoxalsäure hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $(H_4Si_3O_6)$ und bildet eine farblose, in Wasser unlösliche und äusserst unbeständige Verbindung, so dass der geringste äussere Anlass, wie Berührung mit einem festen Gegenstand, hinreicht, die unter Funkensprühen erfolgende Zersetzung einzuleiten. *W. Böttger.*

---

154. **Über die Linksdrehung der Rechtsweinsäure in konzentrierten wässerigen Lösungen** von N. Lepeschkin (Ber. **32**, 1180—1184. 1899). Die Beobachtung der Drehung einer übersättigten (66·48%) Weinsäurelösung bei 20° für verschiedene Wellenlängen hat ergeben, dass für dunkelblaues Licht die spezifische Drehung $[\alpha]$—1·22° beträgt. Dass der Übergang von Rechts- in Linksdrehung bei den dem Gehalt entsprechenden Sättigungstemperaturen nicht beobachtet werden kann, liegt darin, dass die Verschiebung durch Erhöhung der Konzentration durch den entgegengerichteten Einfluss der Temperaturerhöhung übertroffen wird. Aus den Beobachtungen ist ferner die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion zu erkennen. Das Maximum der Drehung verschiebt sich mit Erhöhung der Temperatur nach den Strahlen kleinerer Wellenlängen.

Nach Landolt kann das Verständnis für den Wechsel der Drehung in der Annahme gesucht werden, dass unter gewissen Bedingungen linksdrehende Molekularaggregate in der Lösung vorhanden sind, welche bei Verminderung der Konzentration und bei Erhöhung der Temperatur zerfallen. *W. Böttger.*

---

155. **Beiträge zur Chemie des Quecksilbers** von H. Ley und H. Kissel (Ber. **32**, 1357—1368. 1899). Die bekannten abweichenden Dissociationsverhältnisse mancher Quecksilbersalze, die Neigung des Quecksilbers zur Bildung von komplexen Salzen, sowie von Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen haben Anlass zu dieser Untersuchung gegeben, deren Ergebnisse hier mitgeteilt werden sollen. — Quecksilberacetamid, Succinimid und Glykokoll zeigen geringe Leitfähigkeit (bei 25° $v = 32$, resp. 0·33, 0·104 u. 0·38) und verhalten sich wie schwache Basen. Das erstere lässt sich mit Alkalien und Methylorange als Indikator scharf titrieren. Aus der Abnahme der Leitfähigkeit, wenn zur Lösung die entsprechende Menge HCl gegeben wird, geht hervor, dass das jedenfalls vorübergehend gebildete Hydrochlorid in Quecksilberchlorid und Acetamid zerfällt. Für das Quecksilberglykokoll wird die Annahme gemacht, dass Quecksilber an Stickstoff gebunden ist. Aus den Beobachtungen der Leitfähigkeit des Acetats, Propionats, Glykolats und Chloracetats geht hervor, dass die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung stark zunimmt, und dass die Leitfähigkeiten der Quecksilbersalze in dieselbe Reihe sich einordnen lassen, wie die der Säuren. (Dasselbe ist auch von Dittrich (**29**, 464) für die Uranylsalze gefunden worden.) Diese Erscheinung setzen die Verfasser, in Beziehung zur hydrolytischen Spaltung, welche Annahme durch die invertierende Wirkung der Lösung, sowie durch die Thatsache gestützt wird, dass die Salze mit Alkali bei Verwendung von Phenolphtaleïn titrierbar sind.

Durch Vergleich der Leitfähigkeit anderer Quecksilbersalze mit den der oben erwähnten, lässt sich die Stärke der Säuren wenigstens annähernd bestimmen. So ergiebt sich für salpetrige Säure, dass diese etwa von der Stärke wie Essigsäure ist. Die Auffassung von Kieseritzky (**28**, 421), dass die Säure und ihre

Salze vom Imidtypus herzuleiten seien, teilen die Verfasser nicht. — Quecksilbermethylnitramin verhält sich wie freies Methylnitramin, dementsprechend wird beiden die Hydroxylformel zu Grunde gelegt. — Knallquecksilber zeigt ganz ähnliches Verhalten wie Quecksilbercyanid, woraus das Vorhandensein einer *Hg-C-*, resp. *Hg-N-*Bindung geschlossen wird. Die anscheinend vorliegenden Tautomerieverhältnisse sollen eingehend untersucht werden. Das Quecksilbersalz des Nitroforms (S. 649) verhält sich in chemischer Hinsicht wie diese Säure. In nichtdissociierenden Lösungsmitteln ist das Salz wie im festen Zustande farblos, in anderen Lösungsmitteln ist es hellgelb, in Wasser, Pyridin oder Benzonitril gelöst, dagegen deutlich gelb gefärbt. In ersteren liegt offenbar das Pseudosalz (des echten Nitroforms) in dissociierenden Medien das wahre Salz (des Isonitroforms) vor.

W. Böttger.

---

156. Zur Darstellung von rauchender Salpetersäure von L. Vanino (Ber. **32**, 1392—1393. 1899). Wird in Salpetersäure Formaldehyd oder Formalith (Kieselguhr getränkt mit Formaldehyd) eingetragen, so tritt bei niederen Temperaturen Bildung von Dämpfen von Stickstoffdioxyd ein. Es kann auf diese Weise die Destillation umgangen werden. *W. Böttger.*

---

157. Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure von S. Tanatar (Ber. **32**, 1399—1400. 1899). Diese Säure ist in guter Ausbeute zu erhalten, wenn man eine Benzollösung von Chlorstickstoff mit einer Lösung von freiem Hydrazin unter Zugabe von 10% Natronlauge in kleinen Portionen längere Zeit zur Wechselwirkung bringt und nach Ansäuern mit Schwefelsäure die Flüssigkeit zum Teil abdestilliert. *W. Böttger.*

---

158. Über die spezifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer flüssiger Gase von A. Ladenburg und E. Krügel (Ber. **32**, 46—49 und 1415—1418. 1899). Die Methode, welche die Verfasser befolgten, bestand in der Bestimmung des Auftriebes, den Senkkörper aus Glas (von bekanntem spezifischen Gewicht), resp. Silber erfahren. Da die Angaben in der ersten Mitteilung nicht unerheblich von den Bestimmungen von Dewar abweichen, sollen hier nur die späteren Zahlen mitgeteilt werden.

Für siedenden Sauerstoff fanden die Verfasser 1·134, Dewar 1·1375, für siedende Luft mit 53·6, 72·15 und 94·4% Sauerstoff die spezifischen Gewichte resp. 1·015, 1·068 und 1·133. Die nähere Betrachtung ergiebt, dass sich die spezifischen Gewichte flüssiger Gemische von Sauerstoff und Stickstoff als lineare Funktion des Sauerstoffgehaltes darstellen lassen. Es berechnet sich so das spezifische Gewicht von flüssigem Stickstoff zu 0·86, von flüssiger Luft mit 20·9% Sauerstoff zu 0·92 und von reinem Sauerstoff zu 1·149. Die Abweichung gegen den wirklich gefundenen Wert dürfte auf einen Gehalt des Luftrückstandes an Kohlensäure, Krypton u. s. w. zurückzuführen sein. Den Grund für die Verschiedenheit der mit Glas, resp. mit Silber als Senkkörper ermittelten Zahlen haben die Verfasser in einer starken Veränderlichkeit die Ausdehnungskoëffizienten bei mittleren und niederen Temperaturen gesucht. Durch unmittelbar hintereinander vorgenommene Bestimmungen des spezifischen Gewichts mit Hilfe verschiedener Senkkörper haben sich die Ausdehnungskoëffizienten für gewöhnliches Glas zu

0·00003104, für Jenenser Glas zu 0·00001822 ergeben, also nicht wesentlich verschieden von dem Koëffizienten bei mittleren Temperaturen 0·000024.

Über Äthylen geben die Verfasser an, dass es bei der Temperatur der flüssigen Luft zu einer krystallinischen Masse erstart, welche bei — 169° schmilzt und unter 660 mm Druck bei — 105·4° siedet. Die mit Glas ermittelten, also etwas zu hohen spezifischen Gewichte sind 0·6585 und 0·5710. *W. Böttger.*

---

159. Zur Kenntnis des Wolframs von A. Stavenhagen (Ber. **32**, 1513—1516. 1899). Die Versuche, geschmolzenes Wolfram aus Wolframsäure und Aluminium nach dem Verfahren von Goldschmidt zu gewinnen, ergaben krystallinische metallglänzende Sintermasse mit 2—3% Aluminium. Dagegen wurde ein vollständig durchschmolzener Regulus erhalten, wenn nach Beendigung der Reaktion im Tiegel auf den Korund Aluminium in Form kleiner Blättchen gebracht und dieser durch Zuleiten von Sauerstoff und Leuchtgas, resp. von Sauerstoff verbrannt wurde. Das Wolfram ist krystallinisch, sehr hart, wird von Säuren und Königswasser nicht bemerklich angegriffen und löst sich in geschmolzenem Kaliumhydroxyd. Das spezifische Gewicht betrug 16·6. Die Schmelzversuche im Moissanschen Ofen verliefen resultatlos. *W. Böttger.*

---

160. Perkarbonate von S. Tanatar (Ber. **32**, 1544—1546. 1899). Der Verfasser berichtet über Alkaliperkarbonate, denen nach der Analyse die Zusammensetzung $Na_2CO_4 + 1^1/_2 H_2O$, $Na_2CO_4 + ^1/_2 H_2O_2 + H_2O_2$ und wahrscheinlich $K_2CO_4 + 3H_2O$ zukommt. Die Darstellungsmethode besteht darin, dass die Lösung der Karbonate in Wasserstoffsuperoxyd mit Alkohol gefällt wird. Beim Erwärmen des trockenen Salzes entweichen Sauerstoff und Wasser, aber keine Kohlensäure. Es bleibt unentschieden, ob es sich um Salze einer Überkohlensäure (H_2CO_4 oder H_2CO_5) handelt oder um Salze, welche neben Krystallwasser Wasserstoffsuperoxyd enthalten. *W. Böttger.*

---

161. Über das Sieden wässeriger kolloidaler Salzlösungen von F. Krafft (Ber. **32**, 1584—1596. 1899). Die Untersuchung ist unternommen worden, um nach den beobachteten Beeinflussungen des Dampfdruckes von Lösungsmitteln über die Frage zu entscheiden, ob sich Seifen in wässeriger Lösung wie „Krystalloide" [wie das Kahlenberg und Schreiner (**27**, 552) nach Leitfähigkeitsmessungen annehmen] oder wie „Kolloide" verhalten. — Die Ergebnisse der Versuche sind dahin zusammenzufassen, dass die Kalium- und Natriumsalze der Palmitin-, Eruca-Öl- und Stearinsäure den Siedepunkt von Wasser nur wenig verändern. Die Bestimmungen der Molekulargewichte von Natriumchlorid und Kaliumbromid in Seifenlösungen führen zu normalen oder wenigstens nicht stark abweichenden Ergebnissen. In zu konzentrierten Seifenlösungen tritt durch die erwähnten Salze keine Siedepunktserhöhung mehr ein. Aus den Siedepunktsbestimmungen von Kaliumformiat und -acetat, Natrium- und Kaliumheptylat und einigen anderen Salzen in alkoholischer Lösung ergeben sich einfache Molekulargewichte. Durch geringe Mengen von Wasser werden Störungen hervorgerufen.

Der Verf. deutet die Ergebnisse in dem Sinne, dass sich die fraglichen Stoffe in wässeriger Lösung wie Kolloide, in alkoholischer wie Krystalloide ver-

halten, und er spricht die Vermutung aus, durch diese Befunde einen Übergang zwischen den als gegensätzlich angesehenen Stoffklassen herstellen zu können. Über die Erscheinung, dass Neutralsalze den Siedepunkt von konzentrierten Seifenlösungen, die unter Bildung dickwandigen Schaumes sieden, nicht mehr erhöhen, äussert sich der Verf. dahin, dass infolge der beim Sprengen der Membranen „geleisteten Arbeit und Abkühlung des Dampfes auch eine Erhöhung der Siedetemperatur nicht mehr eintritt.“ (? Ref.; vergl. die darauf bezügliche Deutung unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung von Donnan **31,** 42).

W. Böttger.

---

162. Über die Krystallisationsbedingungen kolloidaler Salzlösungen von F. Krafft (Ber. **32,** 1596—1608. 1899). Der Verfasser berichtet über die Erscheinung, dass die Temperatur, bei welcher krystallinische Abscheidung der Natriumsalze hochmolekularer Fettsäuren eintritt, in der Nähe des Schmelzpunktes der Säure liegt. Die Temperaturen liegen umso näher, je konzentrierter die Lösung, und die Krystallisationstemperatur liegt umso niedriger, je verdünnter die Lösung ist. Der Verf. sieht darin einen Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass die Stoffe in der Lösuag hydrolytisch gespalten sind, an welcher schon aus rein chemischen Erscheinungen nicht zu zweifeln ist. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei Lösungen von salzsaurem *p*-Toluidin, Cumidin und Anilin auf. Hier fallen die Krystallisationstemperaturen mit den Schmelzpunkten der Basen zusammen. Die weiteren Versuche kommen auf Beobachtungen von Überschreitungserscheinungen hinaus.

Auf die mechanischen Hypothesen über Bewegungszustände in der Lösung und über Beziehungen zwischen dem Molekularzustand im festen und gelösten Zustand ist nicht näher einzugehen. *W. Böttger.*

---

163. Über kolloidale Salze als Membranbildner beim Färbeprozess von F. Krafft (Ber. **32,** 1608—1622. 1899). Nach dem Verfasser besteht das Färben in den meisten Fällen in der Ausscheidung kolloidaler Salze auf oder in der Faser. Der kolloidale Charakter kann durch geeignete Kombination der Farbstoffe mit anderen Stoffen hervorgerufen werden. Vorzugsweise werden dazu Kolloide z. B. für basische Farbstoffe Seifen oder Tannin, für saure Farbstoffe die Hydroxyde von Eisen, Chrom, Aluminium und Zinn verwendet. — Die Siedepunktsbestimmungen alkoholischer Lösungen von Rosanilinchlorhydrat, Methylviolett und Methylenblau ergeben normale Molekulargewichte. Aus der Siedepunktserhöhung des Wassers berechnen sich Werte, welche für Verdoppelung des Molekulargewichts sprechen. Für den kolloidalen Charakter des Tannins sprechen das aus der Gefrierpunktserniedrigung von Wasser berechnete Molekulargewicht, sowie das Ergebnis eines Diffusionsversuches. Die kolloidalen Lösungen der oben erwähnten Hydroxyde haben denselben Siedepunkt wie Wasser. Farbstoffe, wie Benzopurpurin, Benzazurin und andere, welche Baumwolle direkt färben, diffundieren nicht durch Pergament, dagegen thun dies solche wie Fuchsin und Methylenblau, welche auch nicht direkt färben. Die Fähigkeit, an der Oberfläche fester Körper zu haften, bringt der Verfasser mit der globomorphen Ausscheidung dieser Stoffe, d. i. in Form regelmässiger mikroskopischer Gebilde, in Zusammenhang. *W. Böttger.*

---

164. Über Vakuumdestillation und einige Regelmässigkeiten, welchen die in luftleeren Räumen erzeugten Flüssigkeiten und Dämpfe gehorchen von F. Krafft (Ber. **32,** 1623—1635. 1899). Der Verfasser fasst die Ergebnisse seiner Versuche in folgende Sätze zusammen. Die Destillation hochmolekularer Substanzen beim Vakuum des Kathodenlichts unterscheidet sich schon bei geringer Steighöhe der Dämpfe nicht merkbar von der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Die Siedetemperatur hängt von der Höhe der erzeugten Dampfsäule ab. Für Hexadekan und Dotriakontan ändert sich bei gleicher Steigerung der Dampfsäulen im Vakuum der Siedepunkt im Verhältnis der Molekulargewichte. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelzpunkte und dem Siedepunkte im Vakuum des Kathodenlichts wächst mit dem Molekulargewicht. Für die Normalparaffine gilt vom Eikosan, $C_{20}H_{42}$, an die Beziehung: $\Delta = n \cdot 4.22°$. *W. Böttger.*

---

165. Direkte Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin von Eug. Bamberger und Fred. Tschirner (Ber. **32,** 1675—1678. 1899). Dies gelingt mit einem von Caro (Zeitschr. f. angew. Ch. **1898,** 845) angegebenen Persulfatpräparat unter gewissen von den Verfassern festgestellten Bedingungen.

W. Böttger.

---

166. Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses von A. Hantzsch und M. Schumann (Ber. **32,** 1691—1703. 1899). Beim Arbeiten mit $^1/_{1000}$-normalen Lösungen und bei 0° kann der zeitliche Verlauf dieses Prozesses verfolgt werden. Die Abnahme der salpetrigen Säure wurde kolorimetrisch nach der Methode von Trommsdorff bestimmt, was unter den Bedingungen bis auf eine Genauigkeit von 1 $^0/_0$ möglich war. Entgegen den Angaben von Niementowski (Ber. **26,** 49, und Rostowsky (**22,** 145) haben die Verfasser beim Anilin in $^1/_{100}$ *n.* Lösung keine Abscheidung von Diazoamidobenzol beobachtet, in $^1/_{1000}$ *n.* Lösung tritt nach 24 Stunden nur Gelbfärbung ein. Dagegen geben schwache Basen wie *p*-Brom- und *p*-Nitranilin deutlich diese störende Abweichung. Die Versuche bestätigen die geläufige Auffassung, dass bei Abwesenheit überschüssiger Säure des Salzes der Prozess umso schneller erfolgt, je stärker die Basen sind. Bei Überschuss von 1 Mol Säure treten die spezifischen Einflüsse zurück. Grössere Überschüsse bewirken keine erkennbare Steigerung der Geschwindigkeit; beim *p*-Nitranilin wird die Bildung der Diazoamidoverbindung vermindert. — Der Einfluss der Temperatur lässt sich nur beim *p*-Bromanilin ermitteln. Die Zeiten, in Stunden ausgedrückt, nach welchen der Prozess bei 0°, 10° und 20° nahezu vollendet ist, verhalten sich wie 16:6:3.

Die nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung beobachteten Konstanten sind für Anilin, Toluidin, *m*-Xylidin und *p*-Bromanilin, wenn man von dem ersten Werte absieht, ziemlich gleich gross. Namentlich bei stärkeren Basen tritt aber doch Abnahme der Werte ein, so dass eine Bestätigung der Ergebnisse nach der Methode von van't Hoff durch Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeiten oder durch Ermittelung des Einflusses der Verdünnung (**2,** 134 und **18,** 120) von besonderem Interesse sein dürfte. *W. Böttger.*

---

167. Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine von A. Hantzsch, M. Schumann und A. Engler (Ber. **32,** 1703—1716. 1899). Die Abhandlung

enthält experimentelle Belege für die zu erwartenden Erscheinungen bei Ausdehnung der von Hantzsch über Tautomerieverhältnisse geäusserten Ansichten auf diese Stoffgruppe. Die beiden umwandlungsfähigen Formen stehen in der Beziehung:

$$\underset{\dot{N}O}{R.NH} = x\, \underset{\ddot{N}O}{R\cdot N}\ ,+ xH^{\cdot} + (1-x)\, \underset{\ddot{N}OH'}{R.N}$$

durch welches Schema die Verhältnisse in der Lösung wohl am leichtesten übersehen werden. Der Charakter der Lösung eines derartigen Stoffes hängt von der Natur der Gruppe R ab. Freies Diazourethan ($R = COOC_2H_5$) verhält sich wie eine Säure, deren Affinitätskonstante bei 0° $k = 0{\cdot}00016$ ist; im Gleichgewicht ist demach die Konzentration des linksstehenden Stoffes ganz erheblich kleiner als die der rechtsstehenden Stoffe.

Wird R durch einen aromatischen Rest ersetzt, so geben diese Stoffe Lösungen, welche den elektrischen Strom nicht leiten, und aus deren sonstigem Verhalten der Schluss gezogen werden muss, dass bei diesen Verbindungen das Gleichgewicht auf der linken Seite des obigen Schemas liegt. Die freien Verbindungen zeigen vielmehr das Verhalten der Nitrosamine, während die Salze sich von dem anderen Typus der echten Diazohydrate ableiten. Bemerkenswert ist, dass beim p-Brom- und p-Nitrophenylnitrosamin die Rückbildung aus dem Salz durch Ansäuern mit HCl mit so grosser Geschwindigkeit vor sich geht, dass ein zeitliches Verfolgen dieser Umwandlung durch Leitfähigkeitsbestimmung nicht ausführbar ist. Ein Kriterium für das Dissociationsvermögen von Lösungsmitteln ist in der Beobachtung der Bildung des Ammoniumsalzes dieser Stoffe zu erblicken. Im festen Zustande oder in geeigneten Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffen) findet mit trockenem Ammoniak nicht Bildung des Salzes statt. Diese erfolgt jedoch bei Auflösung in einem ionisierenden Lösungsmittel, z. B. auch in Äther.

Anscheinend existieren auch Verbindungen mit aromatischen Resten, welche sich im freien Zustande wie schwache Säuren verhalten. Für diese Annahme sprechen die Beobachtungen am Kaliumsalz der Diazosulfanilsäure:

$$C_6H_4 <^{N_2 \cdot OH}_{OS_2K} + H_2O.$$

W. Böttger.

---

168. **Über die farbigen Salze aus Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen** von J. Guinchard (Ber. **32**. 1723—41. 1899). Die durch die obigen (Ref. 167) und früheren (Ber. **31**, 2854) Untersuchungen bestätigte Zweckmässigkeit der Auffassung der Ionisationsisomerie führt auch zu vollem Verständnis der Erscheinungen bei den Stoffen, deren Wasserstoffverbindungen und Ester im festen und zum Teil gelösten Zustande farblos oder gelblich gefärbt sind, während die Alkalisalze dagegen in beiden Fällen rot bis rotviolett sind. Werden die Ansichten von Ostwald (**9**, 579) über den Grund für die übereinstimmende Farbe der Salze einer Säure für diese Fälle durch die Annahme von Ionisationsisomerie erweitert, so sind die charakterisierten Erscheinungen ohne weiteres zu verstehen. Die Annahme über die übrigens auch hier mit grosser Geschwindigkeit erfolgenden Konstitutionsveränderungen sind noch unentschieden. — Über die Einzelheiten ist zu erwähnen, dass, wie zu erwarten, auch hier Unterschiede im Grad der Isomerisation der Wasserstoffverbindungen bestehen. Für Methyloximidooxazolon

und Violursäure ist dies durch mehr oder weniger ausgeprägte Färbung der Lösung, sowie durch die Veränderlichkeit der Intensität durch Änderung verschiedener Gleichgewichtsbedingungen besonders augenfällig. Es handelt sich auch hier, wie das der Verfasser für Violursäure hervorhebt, um ein Gleichgewicht zwischen den in Betracht kommenden Isomeren und den Ionen. Die berechneten Affinitätsgrössen sind für

	bei 0°	25°	35·5°
Oxazolon	0·00080	0·00347	0·00586
Violursäure	0·00144	0·00273	0·00333

Die Alkalisalze zeigen normale Verhältnisse. Charakteristisch für diese Stoffgruppe ist, dass für deren Repräsentanten das Vorhandensein der Gruppe *CO·CNOH* innerhalb eines Ringes angenommen wird. *W. Böttger.*

---

169. Über die Messung tiefer Temperaturen von A. Ladenburg und E. Krügel (Ber. **32**, 1818—22. 1899). Die unten mitgeteilten Zahlen wurden mit Hilfe eines Thermoelementes bestimmt. Durch Vergleich dieser Temperaturen mit einem Wasserstoffthermometer ergab sich, dass die Temperatur nicht, wie Holborn und Wien (**22**, 283) angeben, eine Funktion zweiten, sondern dritten Grades von der Spannung der Kette ist. Es empfiehlt sich, vor der Benutzung des Instruments zwei bekannte Temperaturen zu bestimmen.

	Siedepunkt ca. 750 mm	Schmelzpunkt
Sauerstoff	— 181·4°	—
Stickoxyd	— 142·4	— 150·—°
Ammoniak	—	— 77·05
Methan	— 152·5	—
Äthan	— 85·4	— 171·4
Äthylen	— 102·65	—
Propylen	— 50·5	bleibt flüssig in flüss. Luft
Trimethylen	etwa — 35	— 126
Acetylen	— 83·8	—
Toluol	+ 110	— 94·2
Äthylbenzol	+ 135—136	— 94·2
Mesitylen	+ 164	— 59·6
Cymol	—	— 75·1
Chormethyl	—	— 103·6
Bromäthyl	—	— 116·0
Methylalkohol	—	— 94·9
Äthylalkohol	—	— 112·3
Äther	—	— 112·6
Aldehyd	—	— 120·7
Aceton	—	— 94·9
Glykol	—	— 17·4
Methylformiat	+ 32— 33	— 101·2
Essigester	—	— 83·8
Äthylamin	+ 19— 20	— 85·2

W. Böttger.

---

170. Notizen von Eug. Bamberger (Ber. **32**, 1803—10. 1899). Zum Nachweis geringer Mengen Hydroxylamin wird die meistens saure Lösung mit Überschuss von Acetat versetzt, eine Spur Benzoylchlorid und nach etwa einer Minute

etwas verdünnte Salzsäure und einige Tropfen Ferrichloridlösung hinzugegeben, Ist Hydroxylamin oder ein β-Derivat vorhanden, so tritt infolge Bildung von Benzhydroxamsäure, resp. dem entsprechenden Derivat, mit dem Eisensalze eine violettrote Färbung ein. Gewisse Stoffe verhindern die Reaktion.

Das Massenwirkungsgesetz, angewendet auf schwache Elektrolyte, demonstriert der Verfasser an dem Einfluss von Essigsäure, resp. Essigsäure und konzentrierter Acetatlösung auf die nach dem Schema:

$$2HNO_2 + 2J' = 2NO + 2OH' + 2J$$

formulierte Oxydation von Jodionen durch salpetrige Säure. Wie zu erwarten, äussert sich der Einfluss des Acetats in einer Verlangsamung der Oxydation. Dem Ref. erscheint es pädagogisch richtiger für die Reaktion das Schema:

$$2HNO_2 + 2J' + 2H^{\cdot} = 2J + 2H_2O + 2NO$$

zu Grunde zu legen. *W. Böttger.*

---

171. Zur Erkennung von Racemkörpern von A. Ladenburg (Ber. **32,** 864—65. 1899). Zur Entscheidung, ob ein inaktiver spaltbarer Stoff eine racemische Verbindung oder ein Gemenge der aktiven Komponenten ist, bestimmt man die Löslichkeit mit und ohne Zusatz der einen Komponente unter sonst übereinstimmenden Bedingungen. Verschiedene Löslichkeit deutet auf eine racemische Verbindung; bei gleicher Löslichkeit handelt es sich um ein Gemenge der Komponenten. Versuche sind angestellt mit Trauben- und Pyroweinsäure sowie mit weinsaurem Natriumammonium. Die Ergebnisse stimmen mit den bekannten Erfahrungen überein. *W. Böttger.*

---

172. Erkennung von Racemkörpern von A. Ladenburg (Ber. **32,** 1822—25. 1899). Die Auskunft, die man durch die Löslichkeitsbestimmungen (s. vorherg. Ref.) über die Natur der betreffenden Stoffe erfährt, ist insofern unsicher, als die Löslichkeit des racemischen Stoffes eine Erniedrigung erfahren kann, die zufällig durch die gelöste Komponente aufgehoben werden kann. Durch die Untersuchung des optischen Verhaltens ist die Frage jedoch leicht zu entscheiden. Im Falle der Aktivität liegt ein racemischer Stoff, im anderen ein Gemenge der Antipoden vor. Ausser auf Traubensäure und traubensaures Natrium-Ammonium hat der Verfasser seine Versuche auf Limonen, Coniin und Pipecolin erstreckt. Für letzteres wird angegeben, dass die racemische Natur und damit die Existenz flüssiger racemischer Stoffe erwiesen sei. *W. Böttger.*

---

173. Molekulargewichtsbestimmungen von Natriummalonester und Natrium-Acetessigester von D. Vorländer und R. von Schilling (Ber. 32. 1876—1877. 1899). Die Siedepunktsbestimmungen alkoholischer Lösungen der Mononatrium-Malonsester und Acetessigester ergeben normales Molekulargewicht. Die Werte für die entsprechenden Dinatriumester sind etwas grösser als die halben Molekulargewichte und zeigen in dem einen Falle Schwankungen, die die zulässigen Fehler der Methode übersteigen. *W. Böttger.*

---

174. Über die Bedeutung der Chloralkalien bei der Absorption des Phosphorwasserstoffs und ein hierauf basiertes Reinigungsverfahren für rohes Acetylen von Christian Göttig (Ber. 32. 1879—82. 1899). Die Absorption von



Phosphorwasserstoff durch Lösungen von Salzen, wie Kupferchlorid und Quecksilbernitrat, soll durch Chloralkalien erhöht, die Bildung von Acetylenmetallverbindungen vermindert werden, sodass Säurezusatz überflüssig ist. *W. Böttger.*

---

175. Über eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Bestandteile von W. Marckwald und Alex. Mc. Kenzie (Ber. **32**, 2130—36, 1899). Die Annahme, welche der Methode zu Grunde liegt, besteht darin, dass sich bei gewissen Umsetzungen die räumliche Lagerung der Atome in Form verschiedener Geschwindigkeit der Antipoden geltend machen wird. Als Beispiel wählten die Verfasser die bekanntermassen durch die Konstitution stark beeinflusste Esterbildung. Der Versuch mit *r*-Mandelsäure und *l*-Menthol ergab, dass das unveresterte Produkt *l*-Mandelsäure enthielt, dass diese sich daher mit Menthol langsamer verestert. Es gelang jedoch nicht, durch abwechselnde Verseifung des Esters und darauffolgende Veresterung zur *d*-Säure zu gelangen. Vermutlich spielen hier noch nicht vollständig aufgeklärte Vorgänge eine Rolle. Dagegen erwies sich die Vermutung, dass sich der Ester mit grösserer Bildungsgeschwindigkeit auch schneller verseift, als begründet. *W. Böttger.*

Bücherschau.

Stereochemische Forschungen von W. Vaubel. Band I, Heft 2. 79 S. München, Riegersche Buchhandlung 1899. Preis Mk. 3.—.

Bezüglich des Inhaltes und der Richtung dieser Forschungen sei auf den Bericht über das erste Heft (27, 190) verwiesen. In dem zweiten ist nichts enthalten, was zu einer Änderung der damaligen Ansicht Anlass giebt. *W. O.*

Referat über die Wärmeeinheit, erstattet in der gemeinschaftlichen Sitzung der Sektionen für Physik und angewandte Physik und Mathematik am 22. September 1899 auf der Naturforscherversammlung zu München von E. Warburg. 19 S. Leipzig, J. A. Barth 1900. Preis 60 Pfg.

Nach einer Erörterung der vorhandenen Verhältnisse kommt der Verf. zu dem Schlusse, die zur Erwärmung der Gewichtseinheit Wasser von 14·5 auf 15·5° erforderliche Wärmemenge als Gebrauchseinheit vorzuschlagen, während das Erg als theoretische Wärmeeinheit festzuhalten sei.

Dem Berichterstatter scheint es, dass es nicht mehr möglich ist, auf halbem Wege stehen zu bleiben. Die Beziehung des Erg zur Wasserkalorie sind durch Rowland, dessen Resultate seitdem wesentlich bestätigt worden sind, so sicher festgestellt worden, dass die vorhandene Unsicherheit von höchstens 0·001 kleiner ist, als die Fehler der meisten kalorimetrischen Bestimmungen. Es steht der allgemeinen Einführung des Erg, bez. Joule und Kilojoule, nichts erhebliches mehr im Wege; die erforderlichen Umrechnungen lassen sich, wie sich an den thermochemischen Daten gezeigt hat (Grundriss der allg. Chemie, dritte Auflage), bald erledigen. Wo Messungen von grösserer Genauigkeit vorliegen, genügt die Angabe des benutzten Umrechnungskoëffizienten, um die Ergebnisse gegen mögliche Entstellungen zu sichern. *W. O.*

Monistische Gottes- und Weltanschauung. Versuch einer idealistischen Begründung des Monismus auf dem Boden der Wirklichkeit von J. Sack. VIII und 278 S. Leipzig, W. Engelmann 1899. Preis Mk. 5.—.

Der Verfasser bemüht sich eine Gesamtweltanschauung zu entwickeln, welche einerseits den Ergebnissen der Wissenschaft Rechnung trägt, andererseits dem religiösen Bedürfnis durch die Annahme eines persönlichen Gottes genügt. Er erkennt an, dass eine zweifellose Erkenntnis auf diesem letzteren Gebiete unmöglich ist, schliesst aber aus dem vorhandenen Bedürfnisse nach einer derartigen Annahme auf die Notwendigkeit seiner Befriedigung und schlägt dazu das Verfahren der Analogie ein.

Aus dieser Angabe des Weges, auf welchem der Verfasser zu seinen Ergebnissen gelangt, folgt gleichzeitig, dass die Auswahl der benutzten Analogieelemente einigermassen willkürlich ist, wie denn auch für die Durchführung häufig ein Verzicht auf die Strenge der Entwickelung dadurch nötig wird, dass von den als analog behandelten Erscheinungen nur die für den Zweck geeigneten Seiten hervorgehoben werden. Dadurch kommt etwas Unbestimmtes in die Darlegungen, die sie dem Naturforscher wenig sympathisch machen, so gern er dem guten Willen des Verfassers alle Anerkennung zu zollen geneigt sein wird. *W. O.*

Lehrbuch der Experimentalphysik von A. Wüllner. 5. Aufl. IV. Band: Die Lehre von der Strahlung. 2. Halbb. Leipzig, Teubner 1899. Preis Mk. 7.—.

Mit dem vorliegenden Schlusse des vierten Bandes ist das grosse Werk vollendet, dessen frühere Bände in der Folge ihres Erscheinens bereits angezeigt worden sind. Der Schlussteil enthält die theoretische Optik in den vier Kapiteln Interferenz und Beugung, Polarisation, Doppelbrechung, Interferenz des polarisierten Lichtes. Die Behandlung ist hier wie früher sorgfältig und eindringend, und das Buch erweist sich von neuem als ein sicherer und zuverlässiger Führer.

So kann dem hochverdienten Verfasser zu der Vollendung der fünften Auflage seines Werkes aufrichtig Glück gewünscht werden. Entspricht es auch nicht dem Zukunftsideal, das dem Berichterstatter für das Lehrbuch der Physik des zwanzigsten Jahrhunderts vorschwebt, so hat es doch den Vorzug, dass es den Lehrinhalt der Wissenschaft in solcher Weise darstellt, wie er den meisten Vertretern derselben noch zweckmässig erscheint. Und das ist ein nicht geringer Vorzug. *W. O.*

Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire: G. F. Joubert, **Les matières odorantes artificielles.** — Pozzi-Escot, **Analyse chimique qualitative.** — Pozzi-Escot, **Analyse microchimique et spectroscopique.** — J. Lefèvre, **La liquefaction des gaz et ses applications.** — Gouré de Villemontée, **Résistance électrique et fluidité.** — Paris, Gauthier-Villars et Masson & Co., 1889—1900.

Die vorstehend verzeichneten Bändchen, die Sammlung kleiner Handbücher, sind in der bereits mehrfach geschilderten Weise als zweckmässige Übersichten der angegebenen Gebiete bearbeitet worden und bieten mancherlei gutes. Am wenigsten kann man dies von dem letzten sagen, das durch seinen Gegenstand dem Leserkreise der Ztschr. am nächsten liegt. Die Zusammenstellung ist sehr unvollständig und einseitig. *W. O.*

Einführung in die Chemie in leichtfasslicher Form von Lassar-Cohn. XI + 299 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1899. Preis M. 4.

In der Vorrede betont der Verfasser mit Recht, dass es trotz der Unzahl „elementarer" chemischer Lehrbücher zur Zeit keines gebe, das man einem Anfänger mit geringer Vorbildung in die Hand geben könne. Er hat diesen Umstand bei Gelegenheit von „Volkshochschulvorträgen" besonders lebhaft empfunden, als ihn seine Zuhörer um die Angabe eines Werkes ersuchten, in welchem sie das Gehörte wiederfinden könnten, und hat sich dadurch veranlasst gesehen, ein solches Werk selbst zu schreiben.

Man darf sagen, dass er sein Ziel in ganz erfreulicher Weise erreicht hat, wenn auch der Wunsch, recht populär zu schreiben, ihm zuweilen etwas über das Ziel hinausgeführt hat, wie z. B. die schnurrige Phrase auf S. 8: „Der Schwefel, der für die meisten, weil sie gewöhnlich nicht mit ihm umzugehen haben, etwas geheimnisvolles hat, hat derartiges in Wirklichkeit gar nicht. Er findet sich z. B. in Sicilien massenhaft im Erdboden, braucht also dort nur nach Art irgend welcher Steine herausgeholt zu werden, um in den Besitz der Menschen zu gelangen". Ebenso ist nicht recht zu begreifen, wozu auf S. 1 die Abbildung der Glocke notwendig ist, die der Vortragende läutet, um den Unterschied eines physikalischen Vorganges von einem chemischen klar zu machen. Die Abbildungen sind überhaupt die schwächste Seite des Buches; sie sind durch überflüssige und dilettantenhafte Schattierung zum Teil bis zur Unverständlichkeit undeutlich geworden.

Ein Buch, wie das vorstehende, muss dogmatisch vortragen. Dabei soll es aber dies nur innerhalb des Umfanges thun, den man mit gutem Gewissen als wissenschaftlich feststehend bezeichnen kann. Diese Regel ist bei der Darstellung der Atomhypothese nicht eingehalten, denn S. 68—69 steht zu lesen: „Dagegen ist alles, was je von den Naturforschern beobachtet worden ist, erklärbar, wenn wir uns die Materie nicht den Raum absolut erfüllend, sondern aus lauter sehr kleinen Teilchen bestehend denken". Denen, die eine stetige Raumerfüllung annehmen, wird unmittelbar vorher nachgesagt, dass sie es nicht für nötig halten, irgend etwas experimentell zu belegen. Bekanntlich gehörte Kirchhoff zu diesen Männern. Diese Heftigkeit und Ungerechtigkeit des Verfassers lässt fast befürchten, dass in einem Winkel seiner Seele die unbewusste Empfindung besteht, dass es mit der Atomhypothese doch nicht ganz so steht, wie er es darstellt.

Auch die in einem Anhange vorgetragenen Äusserungen gegen die Atomgewichtstabelle der deutschen chemischen Gesellschaft haben mehr deklamatorischen, als wissenschaftlichen Wert. Es ist sehr zu bedauern, dass der Verfasser keinen Weg gesehen hat, seinen Zweck zu erreichen, ohne seine verdienstliche Arbeit durch derartige für die erste Einführung doch nicht unbedingt notwendige Zuthaten zu stören. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung.

Diese Zeitschr. **25**, 261, Zeile 13 von unten muss es heissen:

„Das **erste** Wasserstoffatom ist um so stärker, und das **zweite** Wasserstoffatom ist um so schwächer, je näher die beiden Karboxylgruppen aneinander sind."

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.


PRINCETON U.
Princeton University Library
32101 076787884

